ORSAY
n° d'ordre: 2996

THESE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

CLAUDINE THOMAS-CARRÉ

LABORATOIRE AIME COTTON
C.N.R.S.

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

SPECIALITE:
Physique Atomique et Moléculaire

SPECTROSCOPIE DES ÉTATS DE RYDBERG DU KRYPTON PAR EXCITATION LASER À DEUX ÉTAGES.

ANALYSE DES SÉRIES IMPAIRES PAR LA MÉTHODE DU DÉFAUT QUANTIQUE À PLUSIEURS VOIES.

SOUTENUE LE 13 MAI 1981 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRÉSIDENT S. FENEUILLE

B. CAGNAC
C. MANUS
M. AYMAR
C. DELSART

ORSAY
n° d'ordre:

THESE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

CLAUDINE THOMAS-CARRÉ

LABORATOIRE AIME COTTON
C.N.R.S.

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

SPECIALITE:
Physique Atomique et Moléculaire

SPECTROSCOPIE DES ÉTATS DE RYDBERG DU KRYPTON PAR EXCITATION LASER À DEUX ÉTAGES.

ANALYSE DES SÉRIES IMPAIRES PAR LA MÉTHODE DU DÉFAUT QUANTIQUE À PLUSIEURS VOIES.

SOUTENUE LE 13 MAI 1981 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRÉSIDENT S. FENEUILLE

B. CAGNAC
C. MANUS
M. AYMAR
C. DELSART

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs les Professeurs P. JACQUINOT et S. FENEUILLE qui m'ont accueillie dans leur laboratoire pour effectuer cette thèse.

En me faisant participer à leurs travaux, Christian DELSART et Jean-Claude KELLER prenaient la charge d'une personne sans expérience. Je les remercie vivement pour le soutien sûr et quotidien qu'ils ont su m'apporter.

J'ai été particulièrement sensible à l'attention que m'ont portée Mireille AYMAR et Odile ROBAUX, en m'initiant avec patience à une théorie toute nouvelle pour moi.

Tous les membres du Laboratoire Aimé Cotton m'ont offert leurs compétences. Ils ont contribué par leur franche camaraderie à faire de mes premières années de recherche une période riche, tant au point de vue intellectuel qu'au point de vue humain. Qu'ils soient tous assurés de ma reconnaissance cordiale.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547321_0017

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION. 1

Chapitre I : METHODES D'ETUDE DES ETATS DE RYDBERG DU KRYPTON. 6

I-A L'atome de krypton 6

I-B Processus général d'excitation de l'atome de krypton 11

I-C Méthodes expérimentales choisies 12

Chapitre II : JET ATOMIQUE ET DETECTION D'IONS. 14

II-A Le jet atomique de krypton 14

II-B L'excitation optique à partir des résultats métastables 16

II-B-1 Les lasers 17

II-B-2 L'étalonnage en nombre d'onde 18

II-C Détection par ionisation par champ électrique, champs critiques d'ionisation 20

II-C-1 Principe de la méthode 20

II-C-2 Réalisation 21

II-C-3 Mesure de champs critiques d'ionisation 22

Chapitre III : DETECTION OPTOGALVANIQUE DANS UNE DECHARGE. 25

III-A L'effet optogalvanique 25

III-B Réalisation expérimentale 27

III-B-1 La décharge 27

III-B-2 L'excitation optique 28
III-B-3 Le signal et son traitement 28

Chapitre IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX 30

IV-A Dépouillement des enregistrements 31
IV-A-1 Calculs des énergies 31
IV-A-2 Calculs d'erreurs 32
IV-A-3 Classification des états de Rydberg 34

IV-B Résultats spectroscopiques 34
IV-B-1 Exemples de spectres 34
IV-B-2 Observation des séries paires np[3/2]J 39
IV-B-3 Observation des séries paires nf[9/2]J , nf[7/2]J et np[5/2]3 39
a : classification des niveaux 39
b : schéma d'excitation 41
IV-B-4 Comparaison des résultats obtenus avec les deux types de détection 43
IV-B-5 Redétermination de la première limite d'ionisation 44

IV-C Champs critiques d'ionisation 47
IV-C-1 Estimation de la précision des mesures 47
IV-C-2 Résultats et interprétation 48

Chapitre V : ETUDE THEORIQUE DES ETATS DE RYDBERG 52

V-A Rappels théoriques 55
V-A-1 Théorie du défaut quantique à une voie (Q.D.T.) 55
V-A-2 Théorie du défaut quantique à plusieurs voies (M.Q.D.T.) 57
a : Définitions et formules de base 57
b : Graphe de Lu-Fano 59
c : Réalisation pratique de l'ajustement entre les énergies théoriques et expérimentales .. 61

V-B Etude des spectres impairs J = 1,2,3 du krypton 65
V-B-1 Etapes du calcul M.Q.D.T. 65
V-B-2 Etude du spectre impair J=3 du krypton 68
a : Optimisation des paramètres 68
b : Energies prédites 68
c : Fonctions d'onde 69
V-B-3 Etude du spectre impair J=1 du krypton 69
a : Position du problème 69
b : Optimisation des paramètres 70
c : Fonctions d'onde 71
V-B-4 Etude du spectre impair J=2 du krypton 72
a : Position du problème 72
b : Optimisation des paramètres 72
c : Energies prédites 73
d : Fonctions d'onde 73
V-B-5 Comparaison des défauts quantiques μ_α obtenus pour les trois spectres impairs J = 1, 2 et 3 du krypton 74
V-B-6 Comparaison des fonctions d'onde 75

CONCLUSION 77

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les premières séries de niveaux élevés d'éléments alcalins ont été observées voici bien longtemps, puisqu'on en trouve trace dans un article de Liveing et Dewar qui date de 1879 [1]. Quelques années plus tard, Rydberg [2] a introduit la notion de défaut quantique approximativement constant le long d'une série donnée et, dès les débuts de la mécanique quantique, les calculs de Schrödinger sur l'atome d'hydrogène ont permis de prédire les propriétés générales des états de Rydberg.

Durant les quarante années suivantes, la physique des états de valence est devenu un domaine de plus en plus actif mais la situation est restée approximativement la même pour les états de Rydberg. De nombreuses séries de différents éléments ont été observées à partir de spectres d'absorption et répertoriées dans les tables de C. Moore, mais rien de très nouveau n'a été révélé et le seul intérêt de ces travaux a résidé dans la détermination de potentiels d'ionisation.

La situation changea radicalement avec l'apparition de lasers accordables qui permettent de peupler les états très excités de manière efficace et sélective.

Par excitation multiphotonique ou en échelons, à partir de l'état fondamental ou d'états métastables, ils induisent des transitions non

autorisées dans le schéma classique d'absorption et permettent ainsi de compléter la spectroscopie de très nombreux éléments.

De plus, l'excitation laser produit des atomes dans un état de Rydberg donné, sur lequel on peut ensuite agir de différentes manières. Par exemple, des phénomènes remarquables ont été observés en présence de champs magnétiques et électriques statiques qui, même lorsqu'ils sont de faible intensité, représentent de fortes perturbations pour des états aussi fragiles que les états de Rydberg.

C'est dans ce domaine de recherche que s'inscrit l'étude décrite dans ce mémoire. La motivation à moyen terme de nos travaux est de fournir les éléments essentiels à l'étude d'atomes de gaz rares soumis à un champ extérieur.

Jusqu'à présent, les éléments les plus étudiés ont été les alcalins et les alcalino-terreux [3].

Les alcalins, qui possèdent un seul électron optique, présentent des propriétés analogues à celles de l'atome d'hydrogène. Des expériences de spectroscopie à deux photons ont été réalisées sur le sodium [4][5], le potassium [6][7], le césium [8] et le rubidium [9][10][11]. On a aussi effectué des mesures de champs critiques d'ionisation sur les états de Rydberg d'alcalins [12][13][14] et la seule expérience en champ magnétique sur jet atomique réalisée jusqu'à présent est l'étude de structures diamagnétiques du sodium [15].

L'attention s'est portée ensuite sur les alcalino-terreux qui possèdent deux électrons optiques, donc des états liés doublement excités mais une seule limite d'ionisation bien isolée. Par excitation multiphotonique et détection par ionisation, les spectres du calcium [16], du strontium [17][18] et du baryum [19][20] ont été complétés et des structures de spectres obtenus par effet Stark ont été observées sur le baryum et le strontium [21]. Bien que l'ytterbium soit une terre-rare , son

spectre a pour une large part les caractéristiques de celui d'un alcalino-terreux et il a fait l'objet d'une étude très complète au Laboratoire Aimé Cotton [22][23].

Le schéma électronique des atomes excités de gaz rares est constitué d'un trou positif et d'un électron optique. Cependant, leur spectre n'est pas directement analogue à celui des alcalino-terreux car ils ne possèdent pas d'états liés doublement excités et leurs deux limites d'ionisation sont voisines. Leurs états de Rydberg sont situés à très haute énergie si bien que les expériences classiques d'absorption n'ont pas fourni beaucoup de résultats. L'étude préliminaire à effectuer est donc de rassembler le maximum de données spectroscopiques, du moins pour les petites valeurs du moment angulaire de l'électron excité.

Exéprimentalement, l'atome de krypton se prête particulièrement bien à ce type d'étude : la première étape de l'excitation est le peuplement des états métastables par décharge, or il est facile d'obtenir une décharge haute fréquence stable dans le krypton même sous faible pression. De plus, à partir des états métastables, on doit effectuer une excitation optique à deux étages pour peupler les états de Rydberg situés sous la première limite d'ionisation. Il se trouve qu'en utilisant des états relais $4p^5 5p'$, il est possible d'opérer dans le visible pour les deux étages et, de plus, d'atteindre les états impairs de $J = 0, 1, 2$ et 3 . Nous décrivons de manière plus détaillée ce processus d'excitation dans le Chapitre I de ce mémoire.

Ce type d'expérience a souvent été mis en œuvre sur jet atomique [41 par ex.], car les risques de collision entre atomes sont réduits et l'on opère alors dans des conditions très pures. On a de plus une géométrie favorable à l'application de champs extérieurs sur l'atome de Rydberg. Aussi, la première expérience que nous avons mise au point et qui est décrite dans le Chapitre II, utilise un jet atomique de krypton. L'excitation optique est réalisée à l'aide de deux lasers pulsés pompés par le même laser à azote. La méthode de détection par ionisation par

champ électrique est bien adaptée et, de plus, très sensible. Il suffit que le champ électrique appliqué soit supérieur au champ critique, approximativement égal à $[2n^*]^{-4}$ (en unités atomiques, n^* étant le nombre quantique effectif).

Cette méthode suppose que le champ électrique ne soit pas appliqué en même temps que l'excitation optique. On utilise alors des impulsions de champ électrique retardées par rapport aux impulsions laser. En fait, techniquement, nous n'avons pas pu atteindre des valeurs de champs pulsés supérieurs à 2 kV/cm , c'est-à-dire observer des états de Rydberg de nombre quantique principal n inférieur à 24 . Or la région d'énergie correspondant aux valeurs de n plus basses est particulièrement intéressante car il s'y produit des perturbations entre séries de même parité et de même valeur de J convergeant vers chacune des limites. Nous avons alors mis au point une seconde expérience décrite dans le Chapitre III et mettant à profit l'effet optogalvanique dans une décharge de krypton : l'impédance de la décharge se modifie quand on l'éclaire sur une transition résonnante [24][25] et on détecte les variations de la différence de potentiel aux bornes de la décharge, à courant constant.

Tous les résultats spectroscopiques sont rassemblés dans le quatrième chapitre. Les séries ns et nd observées jusqu'à des valeurs de n élevées dans l'expérience sur jet atomique, permettent la redétermination de l'énergie de première ionisation. Les champs critiques d'ionisation, mesurés sur les niveaux $nd[3/2]2$ de $n = 23$ à 52 , appellent de nombreux commentaires, en particulier pour interpréter l'observation de plusieurs seuils d'ionisation pour certaines valeurs de n .

Des niveaux de séries paires np et nf témoignent d'un autre processus d'excitation que celui que nous avions choisi au départ : un transfert non radiatif est induit par les collisions entre les atomes d'hélium et de krypton dans l'expérience utilisant la détection optogalvanique.

Ces différents points seront discutés en détail dans le Chapitre IV.

Le Chapitre V de ce mémoire est consacré au traitement par la méthode du défaut quantique à plusieurs voies des spectres impairs $J = 1, 2, 3$ du krypton. Cette méthode est une méthode paramétrique qui permet d'analyser les déplacements en énergie des niveaux d'une série et leur fonction d'onde, lorsqu'ils sont perturbés par des niveaux d'autres séries de même parité et de même valeur de J convergeant vers une autre limite [26] [27][28][29]. Cette méthode a été utilisée avec succès sur des éléments alcalino-terreux comme le baryum [30] et s'adapte particulièrement bien au cas du krypton qui possède deux limites d'ionisation assez proches. Elle permet d'interpréter nos résultats expérimentaux en les reliant aux valeurs d'énergie déjà connues pour les niveaux très bas. Elle assure donc la cohérence des résultats provenant de différentes sources et, de plus, elle prédit les énergies des niveaux qui n'ont pas été observés expérimentalement.

CHAPITRE I

Chapitre I

METHODES D'ETUDE DES ETATS DE RYDBERG DU KRYPTON

Dans la première partie de ce chapitre , nous allons décrire l'atome de krypton, préciser le couplage utilisé pour classer les niveaux et répertorier les configurations connues avant le début de nos travaux. Le schéma d'excitation retenu est exposé dans la deuxième partie. Enfin la troisième partie traite des méthodes choisies pour réaliser expérimentalement cette excitation.

I-A L'Atome de krypton.

Le krypton, découvert en 1898 par Ramsay et Travers est un gaz rare de l'atmosphère puisqu'il ne se trouve dans l'air qu'à l'état de traces. Il tire son nom du grec "kruptos" : caché.

A l'état naturel, le krypton se trouve sous la forme d'un mélange isotopique, dont la composition en pourcentage est donnée dans le Tableau 1.

L'isotope 84 est prépondérant et il n'existe qu'un isotope impair ^{83}Kr de moment nucléaire 9/2. J.-C. Keller et R.-J. Champeau [31][32] ont réalisé un enregistrement complet de la raie de longueur d'onde 557 nm ($1s_5$ (J=2) → $2p_3$ (J=1)). On constate que la structure hyperfine complète s'étale sur 150 mK (1 mK = 10^{-3} cm^{-1}) et que les déplacements isotopiques sont de l'ordre de 3 mK. Les constantes de structure hyperfine varient en $(n^*)^{-3}$ (n^* est le nombre quantique effectif du niveau considéré). Compte-tenu de la largeur spectrale des lasers utilisés (de l'ordre de 80 mK), il est impossible de résoudre la structure hyperfine des niveaux de Rydberg et d'observer les déplacements isotopiques. Dans nos expériences nous pouvons donc utiliser le mélange naturel de krypton.

Le krypton a pour numéro atomique Z=36 et sa configuration fondamentale est $4p^6\ ^1S_0$, la couche externe 4p étant complètement remplie.

Pour classer les niveaux excités des gaz rares, Racah a suggéré d'utiliser le couplage $j\ell$, proche du couplage réel : si s_1 et ℓ_1 sont le spin et le moment angulaire du coeur et s et ℓ le spin et le moment angulaire de l'électron excité, les états de base sont du type :

$$|\Psi\rangle = |\{[(s_1,\ell_1)j,\ell]K,s\}J,M\rangle \ .$$

Le coeur $4p^5$ de l'atome de krypton excité est équivalent à un trou positif p . Les deux termes de couplage du coeur sont $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ et les niveaux sont désignés :

- $^2P_{1/2}$ $n\ell[K]J$ ou $n\ell'[K]J$ quand ils correspondent au coeur $^2P_{1/2}$;
- $^2P_{3/2}$ $n\ell[K]J$ ou $n\ell[K]J$ quand ils correspondent au coeur $^2P_{3/2}$.

Les niveaux de parité impaire sont distingués par le signe "o" (odd : impair). Le Tableau 2 donne les noms en couplage $j\ell$ des différentes

isotope	%
78	0,35
80	2,27
82	11,56
83	11,55
84	56,90
86	17,37

Tableau 1

Composition isotopique du mélange naturel de krypton.

coeur $4p^5$	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$
$^2P_{3/2}$	ns $[3/2]^\circ_2$ **ns $[3/2]^\circ_1$**	np $[5/2]3$ np $[5/2]2$ np $[3/2]2$ np $[3/2]1$ np $[1/2]1$ np $[1/2]0$	nd $[7/2]^\circ_4$ nd $[7/2]^\circ_3$ nd $[5/2]^\circ_3$ nd $[5/2]^\circ_2$ nd $[3/2]^\circ_2$ **nd $[3/2]^\circ_1$** **nd $[1/2]^\circ_1$** nd $[1/2]^\circ_0$	nf $[9/2]5$ nf $[9/2]4$ nf $[7/2]4$ nf $[7/2]3$ nf $[5/2]3$ nf $[5/2]2$ nf $[3/2]2$ **nf $[3/2]1$**
$^2P_{1/2}$	**ns'$[1/2]^\circ_1$** ns'$[1/2]^\circ_0$	np'$[3/2]2$ **np'$[3/2]1$** np'$[1/2]1$ np'$[1/2]0$	nd'$[5/2]^\circ_3$ nd'$[5/2]^\circ_2$ nd'$[3/2]^\circ_2$ **nd'$[3/2]^\circ_1$**	nf'$[7/2]4$ nf'$[7/2]3$ **nf'$[5/2]3$** nf'$[5/2]2$

Tableau 2 : Couplage $j\ell$.

séries existant pour un moment angulaire ℓ de l'électron excité inférieur ou égal à 3. Pour les niveaux de n très bas, nous utiliserons souvent la notation de Paschen.

La Figure 1 donne le schéma général des premières configurations excitées paires et impaires. Les valeurs numériques proviennent des tables de C. Moore [33].

Dans la configuration impaire 5s , le krypton présente deux états métastables, de moment angulaire total J=0 et J=2 , et respectivement notés $1s_3$ et $1s_5$. Cette propriété est commune à tous les gaz rares. Ces états métastables serviront de première étape pour l'excitation des niveaux de Rydberg.

La première et la deuxième limite d'ionisation correspondent respectivement aux termes $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ du cœur. Elles sont distantes de 5370 cm^{-1}. Les niveaux $n\ell'$ (cf. Figure 1) sont déduits des niveaux $n\ell$ par une translation en énergie voisine de la distance des deux limites.

Les niveaux 7s' et 5d' sont situés sous la première limite d'ionisation et sont donc les perturbateurs éventuels des séries impaires ns et nd .

Nous allons rappeler brièvement les résultats déjà obtenus sur le krypton. Plusieurs séries dont le nom est encadré sur le Tableau 2 ont été observées jusqu'à des valeurs de n élevées.

Les Figures 2 a et b représentent les diagrammes des niveaux connus du krypton. On y retrouve les premières mesures d'énergie rassemblées par Charlotte Moore [33] en 1952.

1) Pour la série ns , aucune valeur n'est donnée pour n supérieur à 12. Les composantes de la structure fine (J = 1 ou 2) ont été observées pour chaque valeur de n .

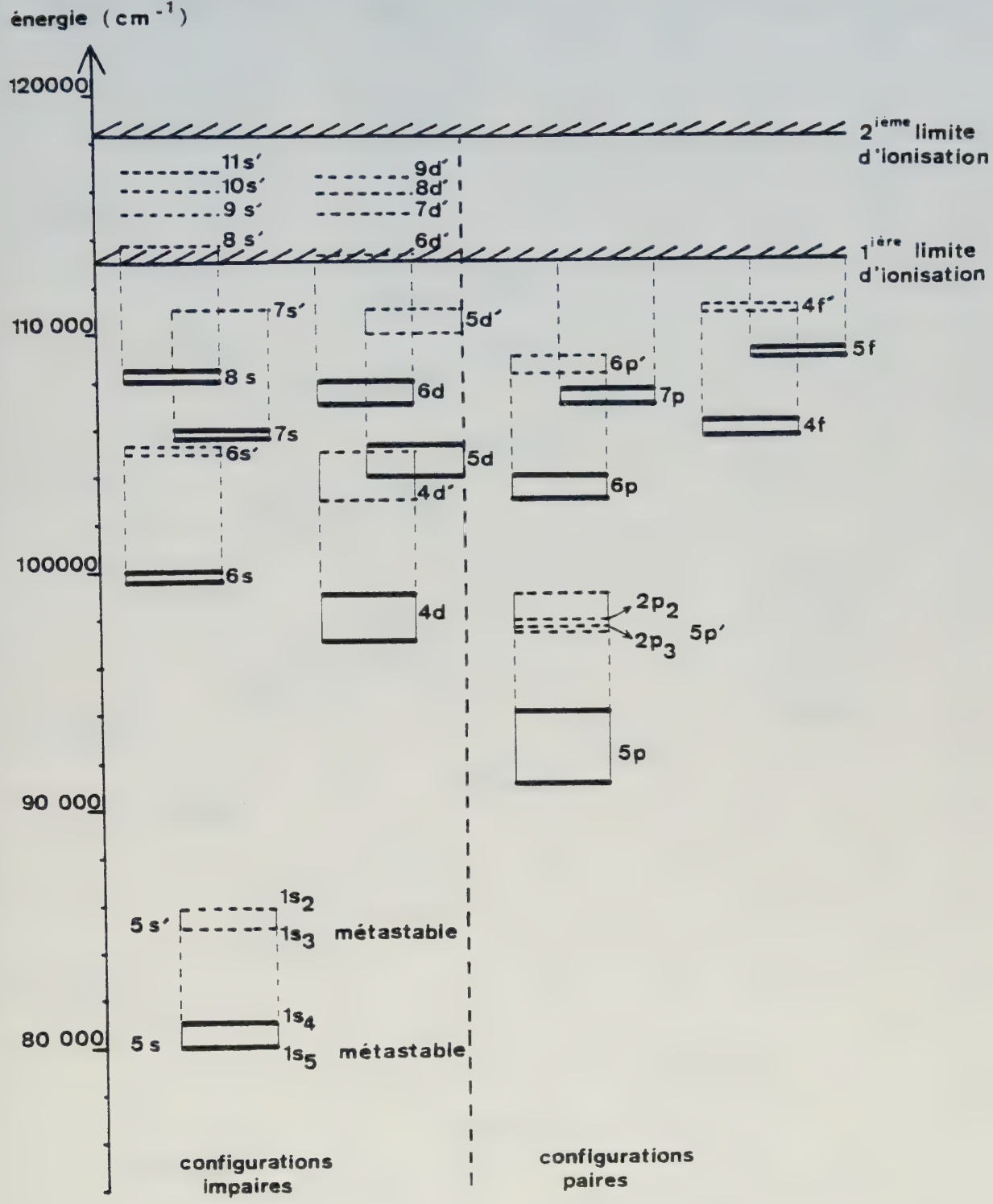


figure 1 : schéma des premières configurations excitées du krypton

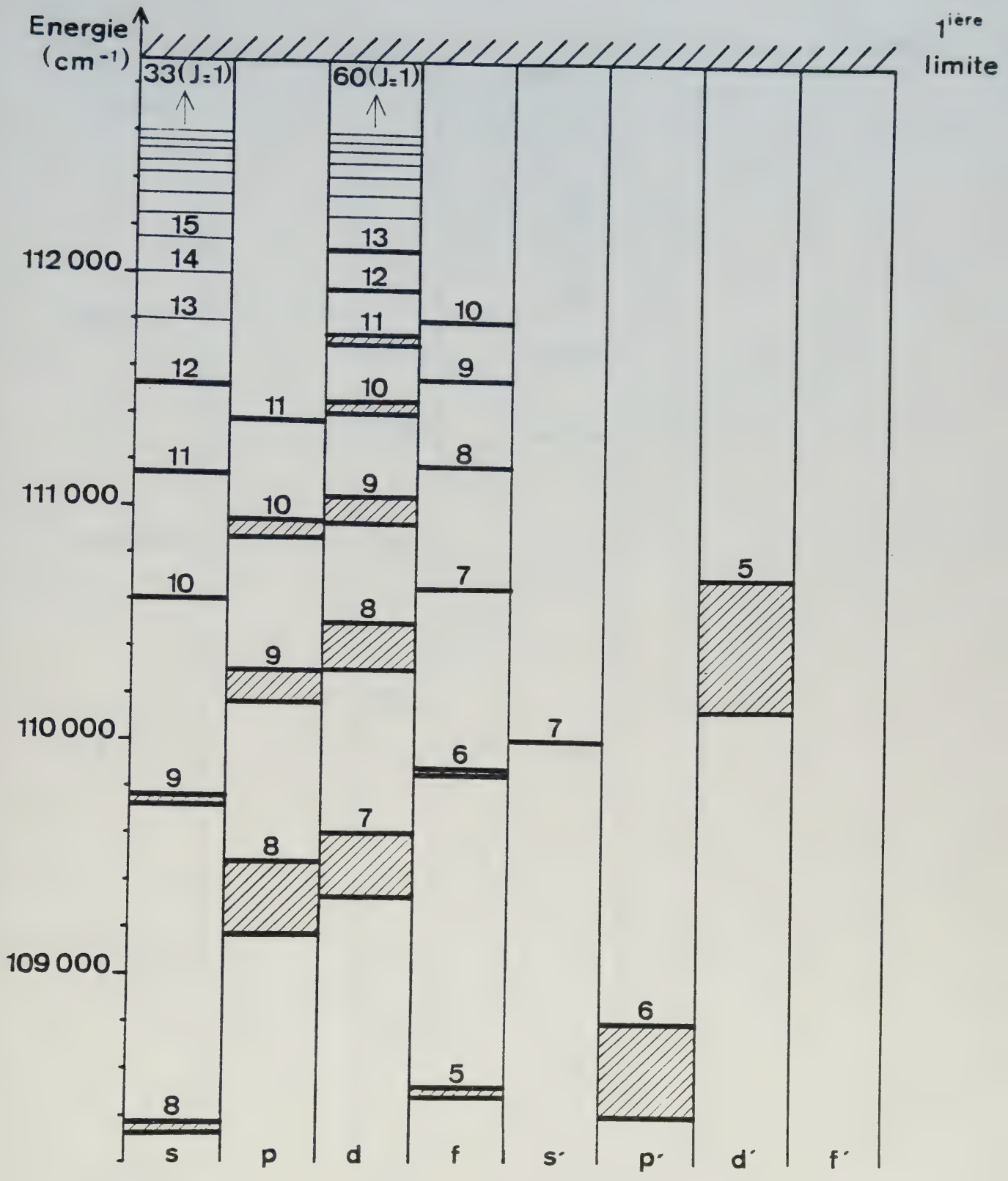


figure 2_a : Spectre discret connu du krypton

——— Charlotte Moore [28]

- - - - - Dunning et Stebbings [30]

——— Yoshino et Tanaka [31]

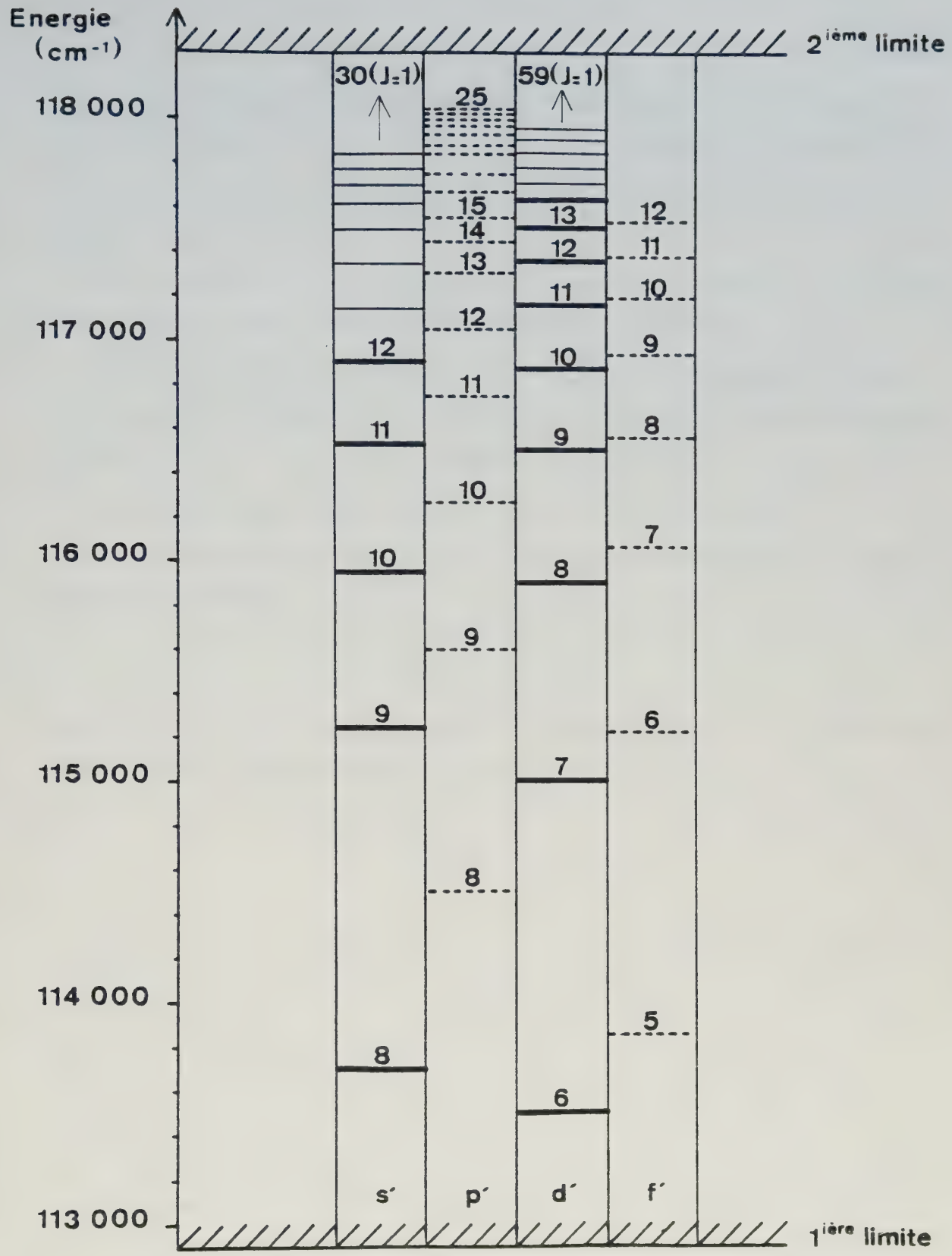


figure 2.b : spectre autoionisé connu du krypton

2) Pratiquement tous les niveaux de structure fine de la série np sont connus jusqu'à n=10 . Pour n=11 , on a seulement le niveau J=0 .

3) Pour la série nd , certains niveaux fins sont donnés jusqu'à n=13 .

4) La série nf est connue jusqu'à n=10 , la structure fine n'ayant pas entièrement été observée pour les derniers niveaux.

5) Tous les niveaux ns' et nd' situés sous la première limite d'ionisation sont donnés sauf $7s'[1/2]^{\circ}0$. On y trouve les énergies des niveaux ns' et nd' de J=1 jusqu'à n=12 et n=14 .

6) Aucun niveau autoionisé p' ou f' n'est mentionné.

7) Les valeurs des deux limites d'ionisation données par C. Moore sont les suivantes :

$$I_1 = 112915{,}2 \text{ cm}^{-1} \ ;$$
$$I_2 = 118284{,}7 \text{ cm}^{-1} \ .$$

Une correction de 0,7 cm^{-1}, proposée par Petersson [34], a été effectuée et conduit aux valeurs données par Moore en 1970 [35] :

$$I_1 = 112914{,}5 \text{ cm}^{-1} \ ;$$
$$I_2 = 118285{,}5 \text{ cm}^{-1} \ .$$

La onzième conférence générale des Poids et Mesures ayant défini le mètre en 1960 à partir de la longueur d'onde de la transition entre les niveaux $2p_{10}$ et $5d_5$ de l'atome de krypton 86, de très nombreuses études très fines ont été entreprises. Kaufman et Humphreys [36] ont recueilli et moyenné un ensemble de mesures interférométriques effectuées sur le krypton 86. Le niveau fondamental est compté comme zéro d'énergie et le premier niveau excité $1s_5$ (métastable) est situé à 79971,8000 cm^{-1}, les décimales étant fixées à 8000 par convention. En effet, l'incertitude sur cette valeur est de 0,15 cm^{-1}, mais cette incertitude ne représente qu'un déplacement global car les transitions de ce métastable vers les autres niveaux sont connues à quelques dix-millièmes de cm^{-1} près.

Les états autoionisés pairs ont été étudiés par Dunning et Stebbings

[37] par excitation laser (radiation dans l'ultra-violet obtenue par doublement de fréquence d'une radiation visible) à partir des deux états métastables $1s_5$ et $1s_3$ peuplés par bombardement électronique. Les niveaux observés appartiennent aux séries np' et nf' respectivement jusqu'à n=25 et n=12 . L'incertitude sur ces résultats est de 8 cm^{-1}.

Plus récemment, les niveaux de Rydberg des cinq séries impaires de J=1 ont été observées par Yoshino et Tanaka [38] jusqu'à des valeurs de n élevées, par absorption à très haute résolution dans l'ultra-violet à vide (120 nm) à partir du niveau fondamental $4p^6\ {}^1S_0$. Les états $ns[3/2]^o_1$, $nd[3/2]^o_1$, $nd[1/2]^o_1$, $ns'[1/2]^o_1$ et $nd'[3/2]^o_1$ ont été observés respectivement jusqu'à des valeurs de n égales à 33, 60, 29, 30 et 59. L'incertitude sur ces énergies est de 0,2 cm^{-1} . Les énergies des deux limites d'ionisation ont été estimées dans cet article aux valeurs suivantes :

$$I_1 = (112914{,}6 \pm 0{,}1)\ cm^{-1}\ ;$$
$$I_2 = (118284{,}6 \pm 0{,}1)\ cm^{-1}\ .$$

La valeur de I_1 est en accord avec celle de Moore [55], contrairement à celle de I_2 . Néanmoins l'écart entre les deux valeurs, qui est ici de $(5370{,}0 \pm 0{,}2)\ cm^{-1}$, est en parfait accord avec l'écart de 5370,1 cm^{-1} mesuré par Minnhagen, Stribed et Petersson [39]. Le calcul des nombres quantiques effectifs n_1^* et n_2^* de chaque niveau impair de J=1 , par rapport à chacune des limites, a permis à K. Yoshino et Y. Tanaka de tracer le graphe de Lu-Fano passant par les points expérimentaux et d'interpréter qualitativement les perturbations entre séries (voir paragraphe V.C).

Notre étude expérimentale s'inscrit dans une analyse très fine des états de Rydberg situés sous la première limite d'ionisation. Nous allons examiner dans le prochain paragraphe le processus d'excitation utilisé.

I-B Processus général d'excitation de l'atome de krypton.

La première étape consiste à peupler les métastables $1s_5$ (J=2) et $1s_3$ (J=0) .

Compte-tenu de la distance en énergie à couvrir (environ 32000 cm^{-1}), on réalise ensuite une excitation optique à deux étages dans le visible. Ceci guide le choix des niveaux intermédiaires. De plus, on cherche à atteindre des états de Rydberg avec le maximum de valeurs de J .

On constate [40] que les seules transitions possibles dans le visible à partir des états métastables et permettant d'avoir un deuxième étage dans le visible, sont au nombre de trois. Elles sont réunies dans le tableau 3. Elles sont toutes issues du métastable $1s_5$ (J=2) et aboutissent aux niveaux de J=1 et 2 de la configuration 5p' .

Ces trois transitions correspondent au changement de l'état du coeur et ne sont permises que parce que le caractère $j\ell$ des niveaux considérés n'est pas pur. Nous avons choisi celles qui présentent les plus fortes probabilités [55] (Tableau 3). Nous avons ainsi deux niveaux intermédiaires possibles : $2p_3$ (J=1) ou $2p_2$ (J=2) .

Le deuxième étage conduit aux niveaux impairs ns et nd de J = 0, 1, 2, 3 , avec changement de l'état du coeur. Ces transitions correspondent bien à des longueurs d'onde visibles : par exemple 672 nm pour $2p_2 \rightarrow 30d[3/2]^o_1$ en utilisant l'énergie du niveau $30d[3/2]^o_1$ donnée par K. Yoshino et Y. Tanaka.

Ce processus d'excitation est schématisé sur la Figure 3.

Transition	Longueur d'onde (air) nm	A s^{-1}
$5s[3/2]^{\circ}_2 \rightarrow 5p'[3/2]1$ $1s_5 \rightarrow 2p_4$	567,2	$0,45\ 10^{+4}$
$5s[3/2]^{\circ}_2 \rightarrow 5p'[1/2]1$ $1s_5 \rightarrow 2p_3$	557,0	$0,39\ 10^{+7}$
$5s[3/2]^{\circ}_2 \rightarrow 5p'[3/2]2$ $1s_5 \rightarrow 2p_2$	556,2	$0,59\ 10^{+6}$

Tableau 3

Transitions du métastable $1s_5$ (J=2) vers les niveaux 5p' .

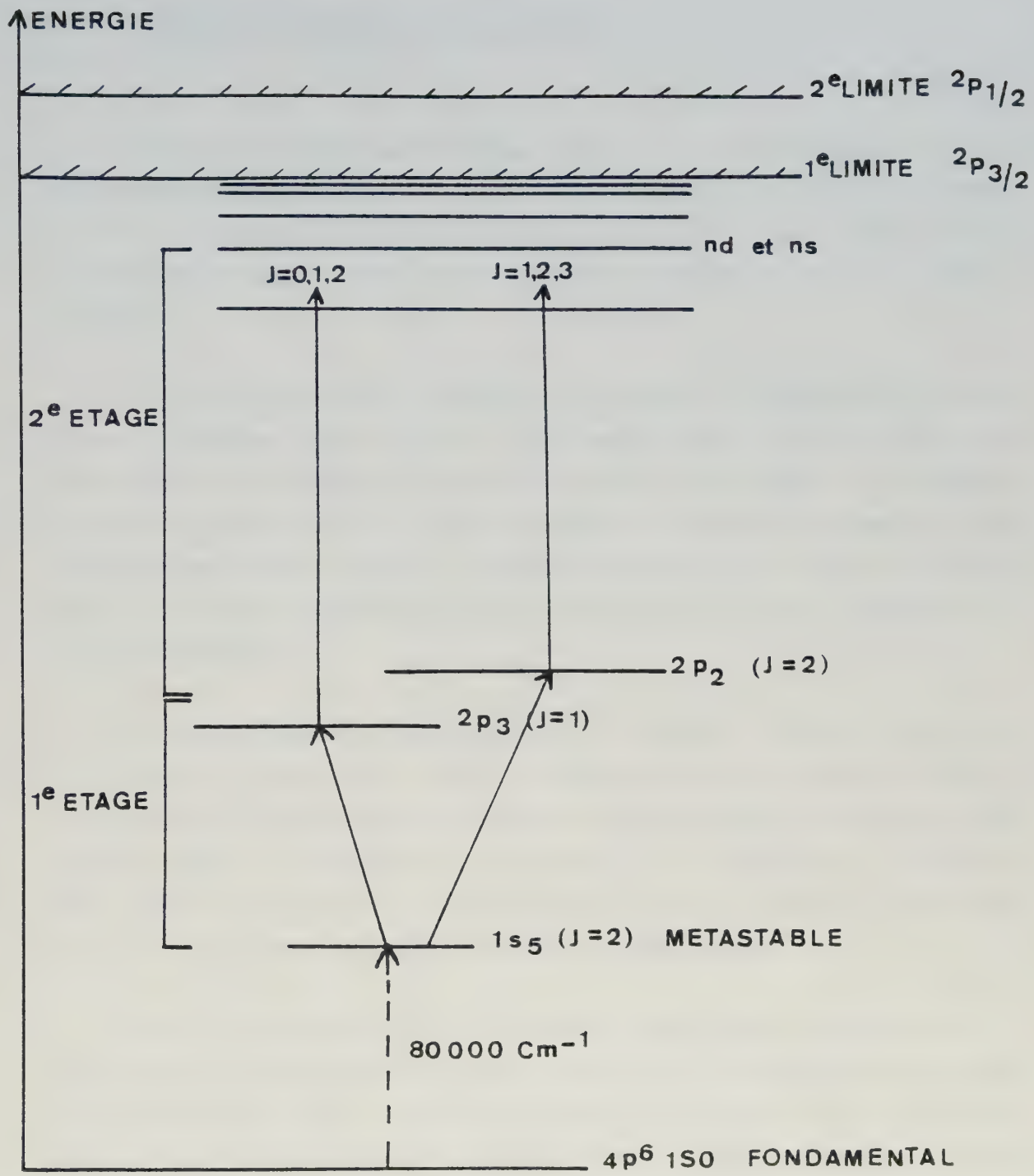


figure 3

Processus d'excitation

(l'échelle en énergie n'est pas respectée)

I-C Méthodes expérimentales choisies.

L'énergie des états métastables $1s_5$ et $1s_3$ est voisine de 80000cm^{-1}, aussi une excitation optique, passant nécessairement par des états relais de J=1 , est très difficile à réaliser : il faudrait une source puissante et travaillant dans l'ultra-violet lointain (longueur d'onde de l'ordre de 120 nm).

On utilise plutôt des procédés non optiques : bombardement électronique ou décharge électrique [31]. Au premier abord, ces méthodes ne sont pas sélectives et beaucoup de niveaux excités sont peuplés. La désexcitation des niveaux autres que les métastables s'effectue rapidement et dans la zone d'expérience située à quelques centimètres de la zone de production, il ne reste finalement que des atomes dans les états métastables et l'état fondamental.

Le bombardement électronique d'un jet atomique a souvent été utilisé, en particulier sur le néon, par R.-J. Champeau et J.-C. Keller [31][32]. Il s'avère que cette méthode, d'efficacité assez réduite, présente en outre l'inconvénient de détériorer la collimation du jet atomique. On préfère donc utiliser une décharge électrique qui, de plus, s'établit facilement dans le krypton même pour des pressions très faibles.

Pour l'excitation optique, la première idée a été d'utiliser un laser continu à longueur d'onde fixe (556,2 nm ou 557 nm) pour le premier étage et un laser pulsé à colorant, pompé par un laser à azote et à longueur d'onde balayable pour le deuxième étage. Malheureusement le laser continu produit un pompage optique qui dépeuple les niveaux métastables au profit du fondamental.

Nous avons utilisé deux lasers pulsés à colorant pompés par le même laser à azote. La largeur spectrale des deux lasers, voisine de 80 mK, a permis de travailler avec une résolution correcte.

Dans une première expérience, nous détectons les états de Rydberg par ionisation par champ électrique sur un jet atomique de krypton [41].

L'utilisation d'un jet atomique ne pose pas de problème pour la création de métastables par décharge. Le champ électrique de détection est surcritique, pulsé et légèrement en retard par rapport aux impulsions laser.

Pour observer par cette méthode les niveaux de nombre quantique principal n inférieur à 24, il faut fournir des champs électriques pulsés supérieurs à 2 kV/cm. L'alimentation haute tension que nous utisons dans cette expérience ne délivre pas de tension supérieure à cette valeur. Une seconde expérience destinée à compléter les observations pour les niveaux bas et utilisant la détection optogalvanique a donc été mise au point [24][25]. Cette méthode n'est efficace que si on a une décharge continue parfaitement stable. Ceci a pu être réalisé en additionnant au krypton sous faible pression de l'hélium sous plus forte pression.

Les Chapitres II et III décrivent de manière précise ces deux expériences ainsi que les montages annexes, par exemple l'électronique de détection et la calibration en énergie.

CHAPITRE II

Chapitre II

JET ATOMIQUE ET DETECTION D'IONS.

Le montage expérimental, schématisé en Figure 4, se compose de trois grandes parties : le jet d'atomes de krypton, les lasers et l'étalonnage en nombre d'onde , enfin la détection d'ions et le traitement du signal.

II-A Le jet atomique de krypton.

Bien qu'ils soient généralement plus difficiles à mettre en œuvre que les jets d'éléments condensables, un certain nombre de jets d'éléments gazeux ont été réalisés précédemment pour fournir des spectres d'émission à raies très fines [32][42][43]. Le jet atomique que nous avons utilisé a été construit dans notre laboratoire par Stanley sur le modèle de celui de l'Université Purdue (Etats-Unis) [44][45]. La Figure 5 donne le schéma de détail de l'enceinte.

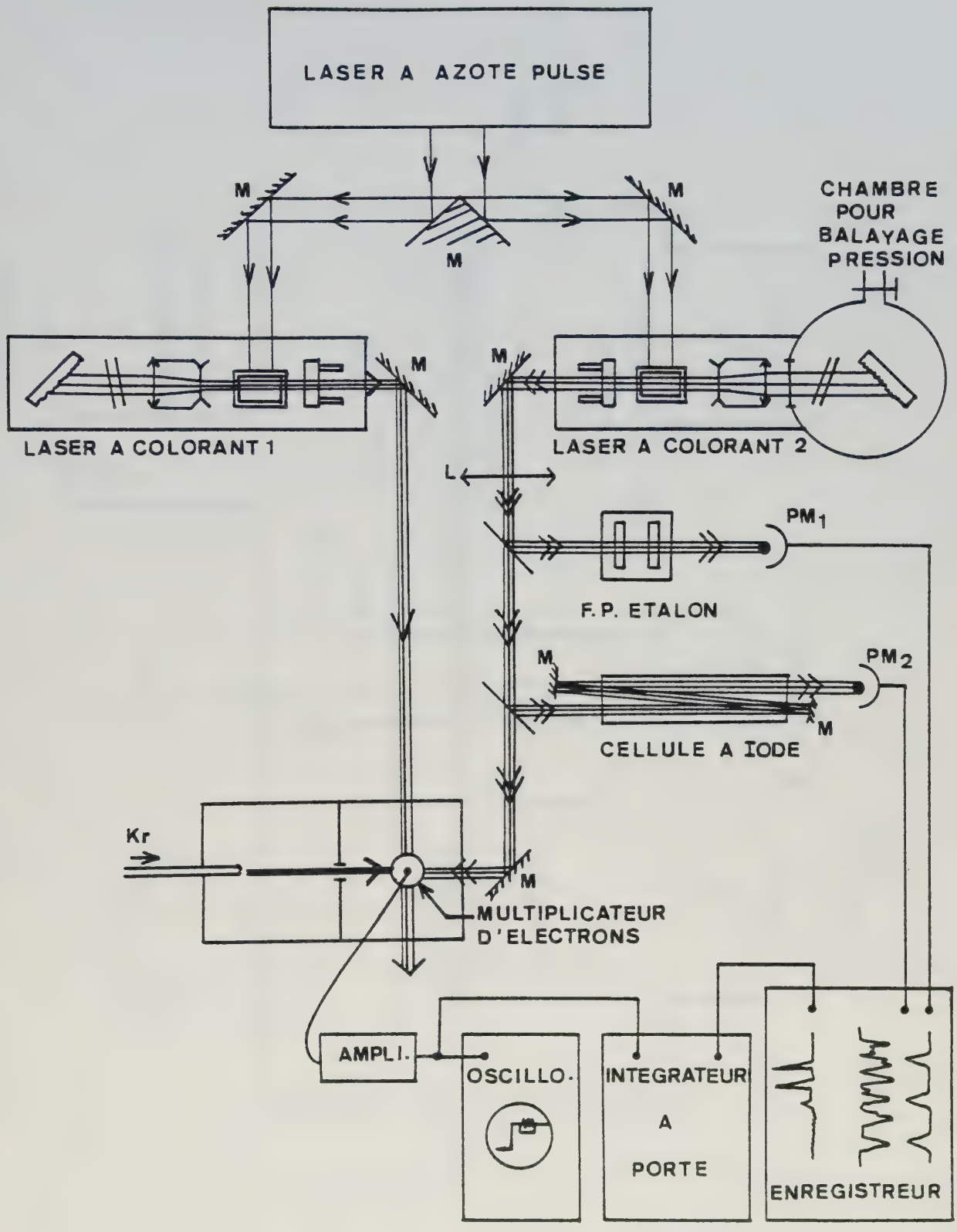


figure 4

SCHEMA GENERAL DU MONTAGE EXPERIMENTAL

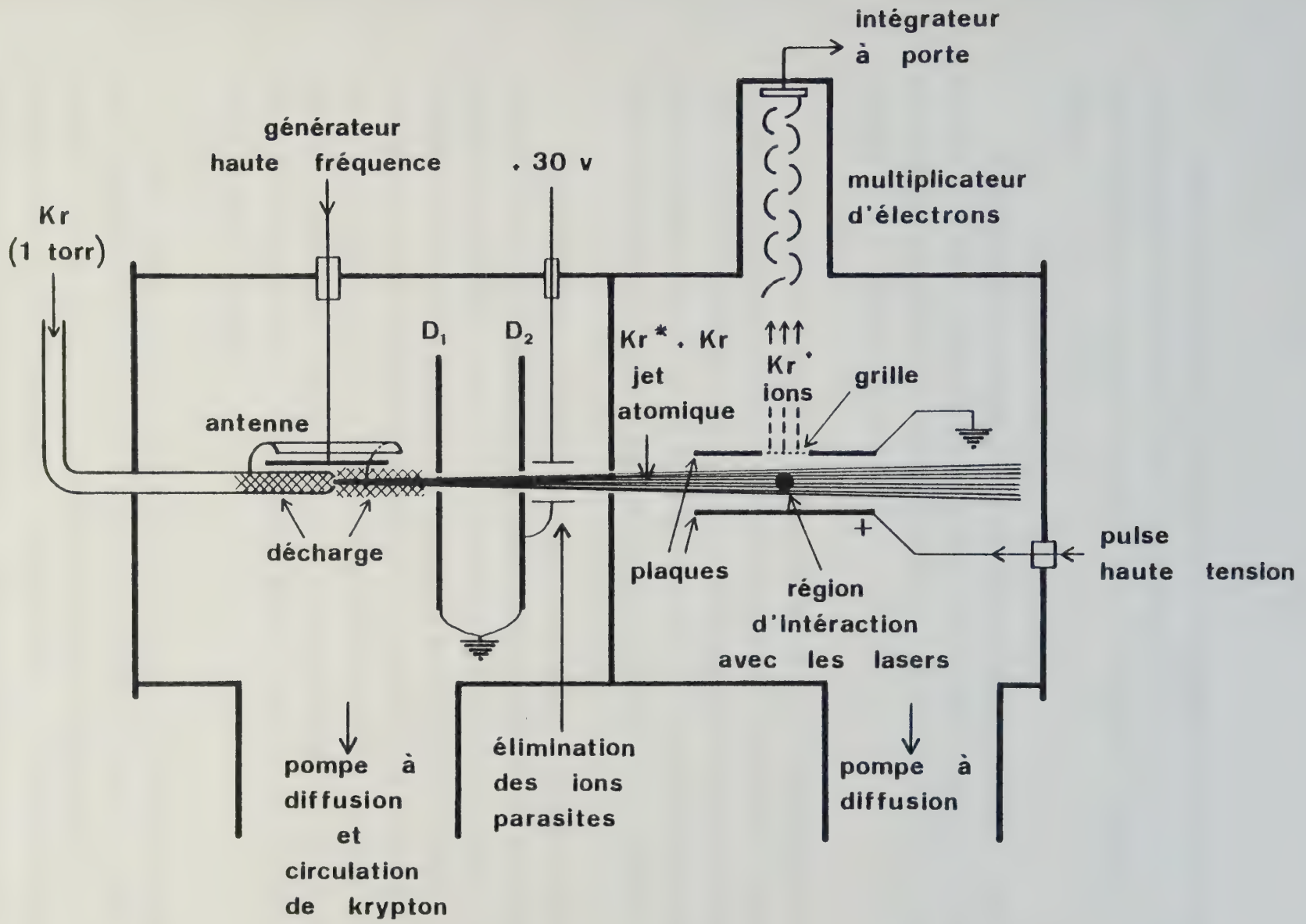


figure 5 : jet atomique de krypton

L'enceinte à vide est composée de deux chambres séparées par une cloison percée d'un trou de 2 mm de diamètre selon l'axe du jet. Les deux chambres sont pompées séparément par deux pompes à diffusion à huile.

Le krypton est introduit sous une pression de l'ordre de 1 Torr dans un tube fin dont l'extrémité est percée d'un trou de 1 mm de diamètre. La pression résiduelle qui règne, dans ces conditions, dans la première chambre est de l'ordre de 10^{-4} Torr.

Les atomes du jet sont excités dans leurs états métastables par une décharge électrique. Une décharge continue étant difficile à stabiliser, nous avons été conduits à utiliser une décharge haute fréquence (2450 Hz) sans électrode mais avec une antenne (Figure 5). Le refroidissement du tube de krypton n'a pas été nécessaire pour stabiliser la décharge.

Différents types de décharges peuvent s'établir. Nous avons toujours travaillé avec une pression d'environ 1 Torr de krypton, et l'antenne disposée de manière à ce qu'elle déborde un peu du tube de verre. La décharge s'établit alors à l'intérieur et à l'extérieur du tube. Ce régime est particulièrement favorable, car le nombre des métastables est alors environ multiplié par 10 par rapport au cas d'une décharge intérieure. Ce type de décharge, possible pour le krypton, n'est pas réalisable pour tous les gaz. Par exemple, dans le cas du néon, il faut des pressions plus élevées.

Sous l'action de la décharge, certains atomes du jet sont ionisés. Nous effectuons une détection d'ions, ils constituent donc un signal parasite qu'il faut éliminer. Nous avons placé deux diaphragmes D_1 et D_2 immédiatement après la décharge. Ils sont reliés à la masse et chacun d'entre eux est percé d'un trou de 1,5 mm de diamètre selon l'axe du jet. Ces deux diaphragmes assurent une bonne collimation du jet et aussi des ions parasites. Après D_2 , un champ électrique continu de 60 V/cm , appliqué entre deux plaques de méta parallèles à l'axe du jet, assure

par déviation électrique l'élimination de toute particule chargée avant le passage dans la seconde chambre.

Après passage de la cloison, nous obtenons un jet d'atomes de krypton dans les états métastables et l'état fondamental. Après interaction du jet avec les faisceaux laser, les atomes se trouvent dans les états de Rydberg et sont alors très sensibles aux collisions avec d'autres atomes. Une pression très faible (5.10^{-7} Torr) a été maintenue, minimisant ainsi les risques de collision dans la zone d'interaction.

Pour réduire la consommation de krypton, nous avons utilisé un dispositif de recyclage semblable à celui exposé par Keller [32]. Le montage est schématisé sur la Figure 6. On utilise une pompe primaire rotative qui permet de faire circuler le gaz. On introduit dans le circuit deux pièges à azote liquide situés avant et après la pompe à circulation ainsi qu'un piège chimique (fil de titane porté à haute température). Ces trois pièges retiennent le maximum d'impuretés lorsque l'appareil fonctionne en circuit fermé. Ce recyclage permet de travailler quelques heures avec une excellente stabilité de la décharge. Lorsque le krypton est pollué, la décharge perd sa couleur violette habituelle et l'on évacue le gaz par la pompe primaire.

II-B L'excitation optique à partir des états métastables.

Elle a été réalisée par deux lasers pulsés que nous allons décrire. La méthode d'étalonnage en nombre d'onde sera exposée ensuite.

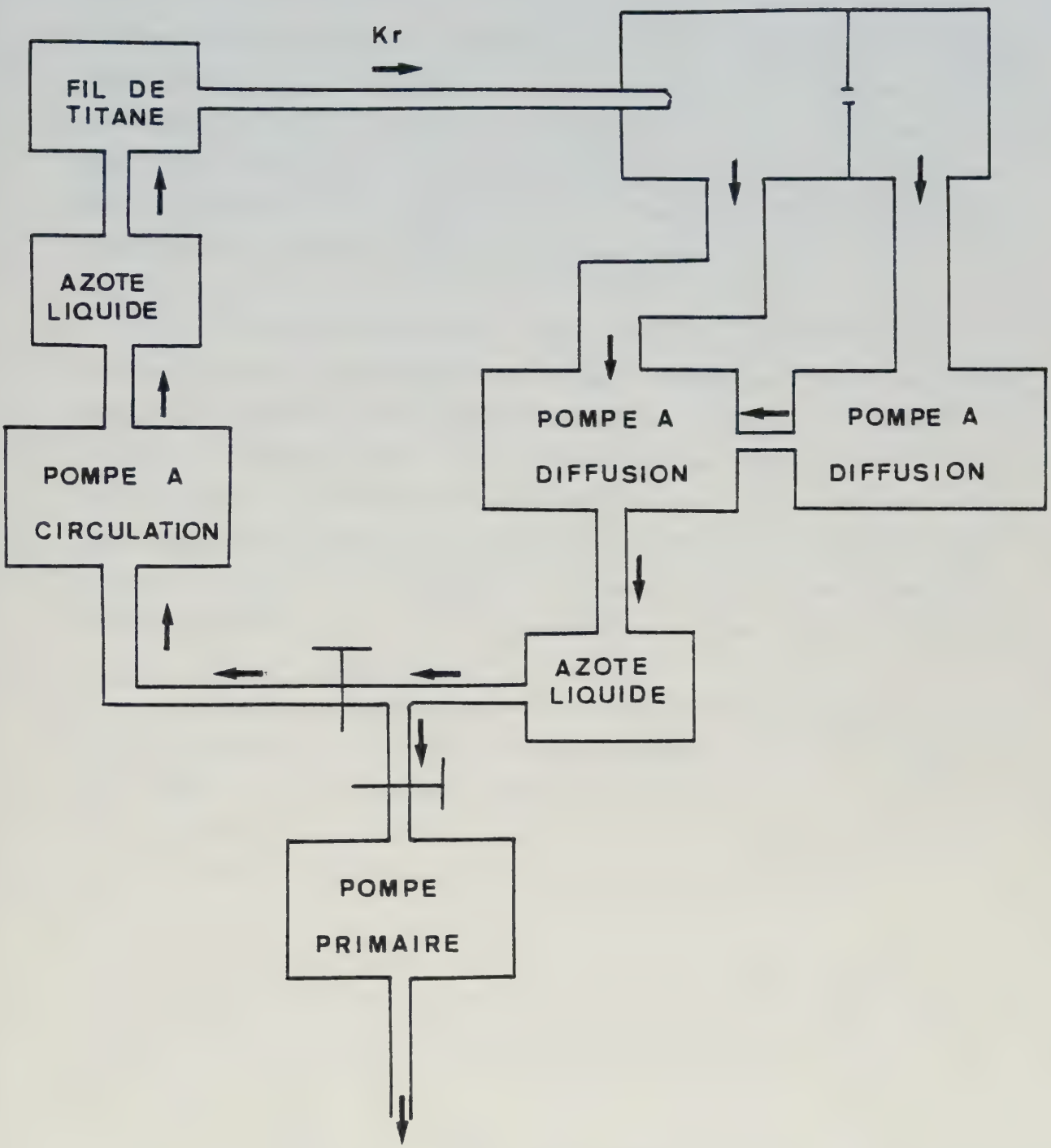


figure 6 :

RECYCLAGE DU KRYPTON

II-B-1 Les lasers.

Le laser de pompe des deux lasers à colorant utilisés est un laser à azote pulsé qui a été construit au laboratoire. Sa puissance crête est de l'ordre de 500 kW , la durée d'un pulse est de 5 ns et le taux de répétition est de 10 Hz. Le faisceau U.V. qu'il délivre est séparé en deux (voir Figure 4) et chaque partie est focalisée par une lentille cylindrique sur la cuve à colorant de chacun des deux lasers.

Les cavités des deux lasers utilisés sont du type Hänsch [46] et ont été fabriquées au laboratoire pour la partie mécanique. Elles sont fermées à une extrémité par un miroir en verre nu (pouvoir de réflexion égal à 4%) et à l'autre extrémité par un réseau blazé à 30° , à 600 traits par millimètre et travaillant dans l'ordre 4. Le pouvoir de résolution d'un réseau étant proportionnel au nombre de traits éclairés, on étale le faisceau sur toute la longueur du réseau à l'aide d'un dispositif afocal constitué d'une lentille divergente et d'une lentille convergente.

Les deux cavités contiennent des interféromètres Fabry-Perot constitués de 2 lames en silice, d'intervalle spectral libre 1 cm^{-1} et dont on peut varier l'inclinaison par rapport à l'axe du faisceau. Le Fabry-Perot utilisé pour le laser 1 a une finesse de l'ordre de 15 à 550 nm. Celui du laser 2 a une finesse de l'ordre de 15 à 670 nm.

Les colorants utilisés sont la coumarine 540 A pour le laser 1 et l'oxazine 720 [47] pour le laser 2. Ces colorants sont dissous dans de l'éthanol pur et sont mis dans des cuves à circulation pour homogénéiser le mélange.

Le laser 1 opère à deux longueurs d'onde : 556,2 nm ou 570 nm. On passe de l'une à l'autre en faisant tourner avec une vis micrométrique la platine sur laquelle le réseau est placé.

Le laser 2 doit être balayable en longueur d'onde pour explorer la région des états de Rydberg. Le support du réseau est solidaire d'un moteur pas à pas qui permet de se placer à une fréquence centrale autour de laquelle on explore de manière continue un domaine total de 13 cm^{-1}. Ceci est obtenu par un balayage pression : le réseau et l'interféromètre Fabry-Perot sont placés dans une cuve où une fuite lente de gaz carbonique fait varier la pression de 0 à 2,4 atmosphères (Figure 4). La variation de l'indice du gaz carbonique est de 0,011. Nous avons réalisé de tels balayages sur un domaine de longueur d'onde de 660 à 680 nm.

La largeur spectrale des deux lasers est environ de 0,08 cm^{-1} et la puissance de crête est voisine de 10 kW.

Les deux faisceaux laser sont focalisés sur la zone d'interaction. Leur disposition géométrique est indiquée sur la Figure 7. Le jet atomique et les deux faisceaux forment un plan, la détection des ions créés étant réalisée perpendiculairement à ce plan. Les lasers 1 et 2 sont disposés perpendiculairement au jet atomique. Cependant pour certaines expériences, les réglages optiques se sont trouvés grandement facilités par un passage du laser 2 parallèle au jet atomique. Nous avons alors tenu compte du déplacement Doppler (voir paragraphe IV-A-1).

II-B-2 L'étalonnage en nombre d'onde.

Le laser 1 est résonnant pour les transitions $1s_5 \rightarrow 2p_3$ (557 nm) ou $1s_5 \rightarrow 2p_2$ (556,2 nm) . On se fixe sur l'une de ces raies à l'aide d'une lampe au krypton et d'un spectroscope à réseau de résolution 50000. Dans ces conditions le faisceau du laser 1 donne à lui seul un signal d'ionisation qui est dû à la photoionisation des atomes par excitation à deux photons entre les deux limites d'ionisation. Un bon moyen de fixer parfaitement la fréquence du laser 1 est donc d'obtenir le signal de photoionisation le plus intense possible.

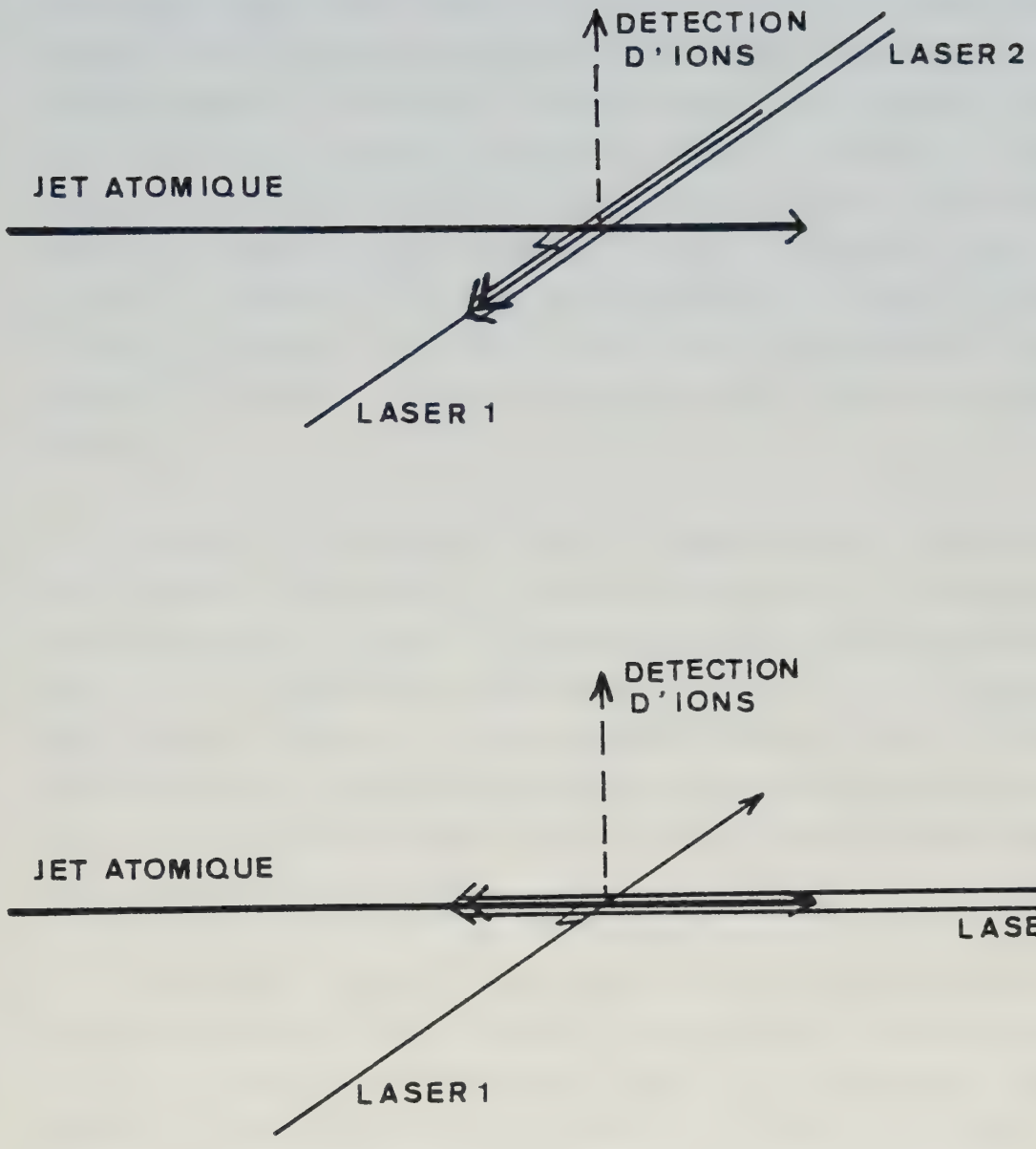


figure 7 :

Dispositions spatiales des faisceaux laser et du jet atomique (le faisceau du laser 2 est colinéaire ou perpendiculaire au jet atomique)

Une petite partie du faisceau du laser 2 traverse un interféromètre Fabry-Perot solide (voir Figure 4), puis arrive à un photomultiplicateur. Le signal est envoyé sur un picoampèremètre puis enregistré. Au cours du balayage pression, on obtient un enregistrement des franges du Fabry-Perot dont l'intervalle spectral libre vaut 0,85 cm^{-1}. A cause de la variation de cette valeur avec la longueur d'onde, nous obtenons un étalonnage peu précis et de toute manière uniquement relatif . Néanmoins, nous avons là un moyen de contrôle du laser 2 : son intensité, sa largeur spectrale, le fait qu'il émette ou non sur un seul pic de transmission du Fabry-Perot interne à la cavité, et le bon déroulement dans le temps du balayage pression.

Pour avoir un étalonnage absolu en nombre d'onde, nous avons enregistré le spectre d'absorption de l'iode moléculaire. Il a été mesuré avec une incertitude de 0,002 cm^{-1} et répertorié dans le domaine 14000 cm^{-1} à 15600 cm^{-1} au laboratoire par Gerstenkorn et Luc [48]. Ce spectre présente une raie intense et isolée en moyenne tous les 2 cm^{-1}. Nous sommes donc sûrs d'avoir plusieurs repères dans chaque balayage pression et de pouvoir calculer les nombres d'onde par interpolation linéaire entre deux raies consécutives de l'iode.

Pratiquement (Figure 4), une petite partie du faisceau 2 traverse trois fois une cuve à iode d'environ 1 mètre de long, chauffée à 400°C et dont le point froid est à environ 20°C . A la sortie de la cuve, le pinceau est envoyé sur un multiplicateur. Le signal est là encore enregistré après passage dans un picoampèremètre.

II-C Détection par ionisation par champ électrique, champs critiques d'ionisation.

II-C-1 Principe de la méthode.

Une première approche de la méthode de détection par ionisation par champ électrique est donnée par un modèle classique rendant bien compte du phénomène [49].

Considérons un atome dans un état de Rydberg. L'énergie potentielle électrostatique de l'électron périphérique est pratiquement coulombienne (modèle hydrogénoïde) :

$$V_1(r) = -\frac{1}{r} \quad \text{(en unités atomiques).}$$

Lorsqu'on applique un champ électrique uniforme F extérieur, parallèle à l'axe Oz, l'énergie résultante s'écrit :

$$V(r) = -\frac{1}{r} - F.z \quad \text{(en unités atomiques).}$$

La courbe $V(0,0,z)$ est tracée sur la Figure 8, elle présente un maximum relatif

$$V_c = -2\sqrt{F} \quad .$$

L'électron n'est lié au noyau que si l'énergie E (comptée en prenant l'origine des énergies à la première limite d'ionisation) de l'état étudié est inférieure à V_c. Il existe donc un champ critique F_c au-dessus duquel l'atome est ionisé. Il vérifie :

$$E = -2\sqrt{F_c} \quad .$$

E est exprimée en unités atomiques.

Si n^* est le nombre quantique effectif de l'état de Rydberg considéré, l'énergie de liaison E s'écrit :

$$E = -\frac{1}{2n^{*2}} \quad \text{(en unités atomiques)}$$

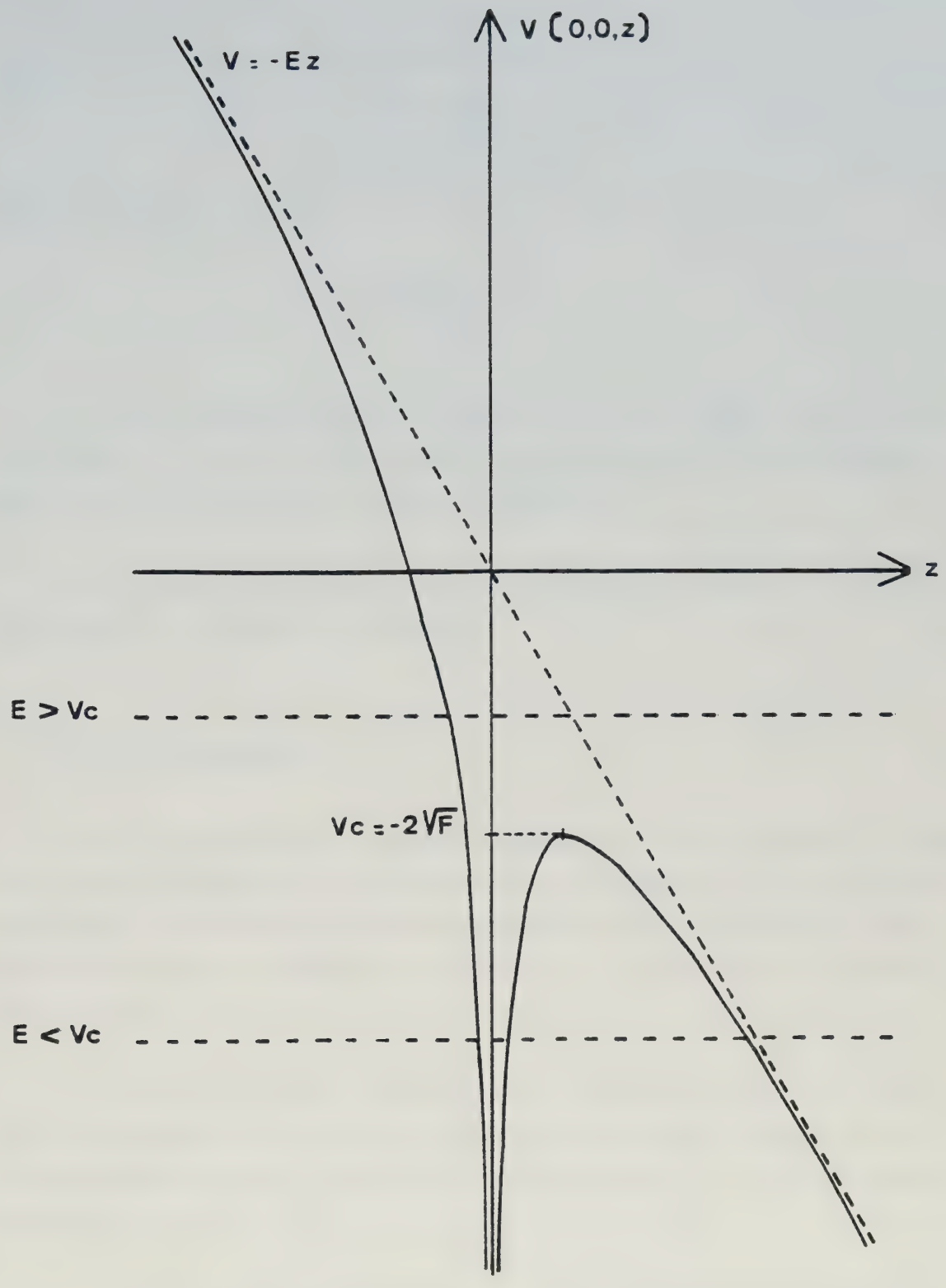


figure 8 : Représentation de la fonction V(0,0,z)

d'où :

$$\boxed{F_c = \frac{1}{16n^{*4}}} \quad .$$

Dans le système S.I., on a :

$$F_c = \frac{51.42 \ 10^{10}}{16n^{*4}} \quad .$$

Ce modèle non quantique ne s'applique en toute rigueur qu'à l'atome d'hydrogène. Il ne rend pas compte du processus réel d'ionisation mais donne tout de même une bonne idée du phénomène.

Cette méthode de détection est très sensible car chaque atome excité est ionisé si le champ est suffisant.

II-C-2 Réalisation.

Nous disposons de deux plaques circulaires situées de part et d'autre de la zone d'interaction et distantes de 1 cm (Figure 5). La différence de potentiel appliquée entre ces deux plaques crée un champ électrique surcritique pulsé et présentant un retard de 1 µs par rapport aux impulsions laser.

Les ions sont créés et accélérés sous l'action du champ électrique. La vitesse acquise de direction verticale est en module très supérieure à la vitesse thermique (30000 m/s dans un champ de 1500 V contre quelques centaines de m/s).

Afin de laisser passer les ions, la plaque supérieure est percée d'un trou de 1 cm de diamètre. On le recouvre d'une grille métallique pour que le champ électrique soit homogène dans la zone d'interaction.

Le détecteur est placé verticalement à 13 cm de la région d'interaction avec les faisceaux laser . C'est un multiplicateur d'électrons

secondaires : un ion arrivant sur la première dynode arrache un électron. Celui-ci est accéléré vers une seconde dynode où il produit une émission secondaire de plusieurs électrons. On obtient ainsi un gain de 10^8 pour une tension accélératrice de l'ordre de 3,5 kV.

Un oscilloscope rapide (250 MHz) déclenché par le laser à azote permet de visualiser la haute tension pulsée (Fig. 9-a). L'impulsion de courant liée à chaque ion créé est amplifiée par un amplificateur rapide et observée sur l'oscilloscope avec une impédance de charge de 50 Ω . Le temps de transit des ions entre la zone d'interaction et le détecteur est de quelques microsecondes. Les signaux d'ions de photoionisation dus au premier étage seul et d'ionisation par champ apparaissent simultanés et décalés par rapport au créneau de tension.

Le signal est traité par un intégrateur à porte. Celle-ci est de largeur voisine d'1 µs et visualisée sur l'oscilloscope pour être centrée convenablement.

Après intégration, le signal est enregistré. On obtient des raies de résonance du laser 2 superposées au fond continu de photoionisation dû au laser 1.

Ce dispositif expérimental peut s'adapter à la mesure des champs critiques moyennant quelques modifications qui sont exposées dans le paragraphe suivant.

II-C-3 Mesure des champs critiques d'ionisation.

A partir d'un niveau de Rydberg $n\ell$ peuplé par excitation optique, des transitions sont induites vers des niveaux proches, de parité opposée, notés $n^+\ell_1$ et $n^-\ell_1$, par absorption ou émission du rayonnement du corps noir à température ambiante.

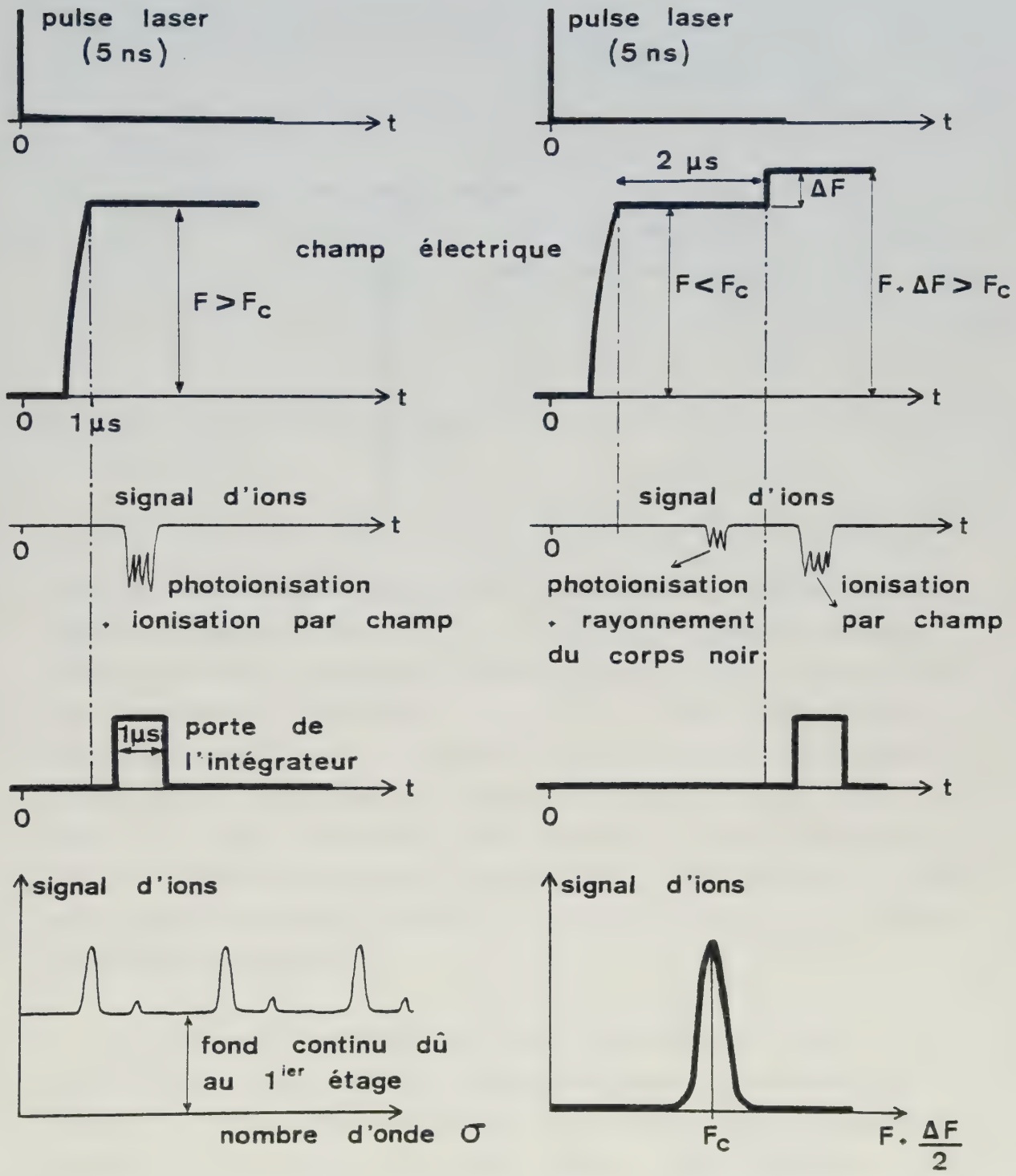
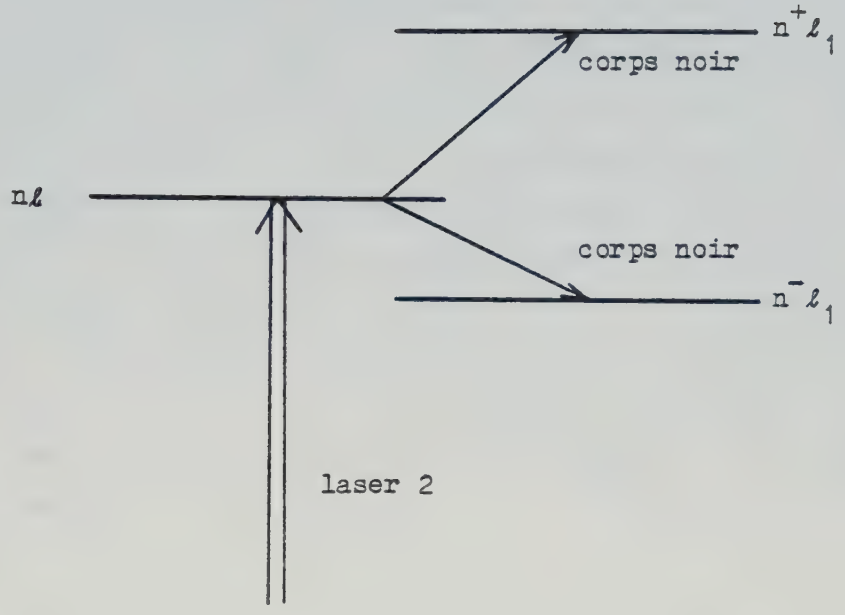


figure 9 : détection par effet d'ionisation par champ électrique : forme du pulse de haute tension



Pour les expériences de spectroscopie, on utilise un champ de détection supérieur au champ critique F_c du niveau $n\ell$. Les ions détectés comportent alors les ions de photoionisation du premier étage seul, et les ions provenant des niveaux $n^-\ell_1$, $n^+\ell_1$ et $n\ell$. Pour l'étude du spectre du krypton, nous n'avons pas besoin de séparer ces différents types d'ions, l'important est d'avoir la résonance du laser 2 sur le niveau $n\ell$. Pour la mesure de champs critiques, il est indispensable que les ions observés proviennent directement de l'état considéré. Il faut alors séparer ce signal de celui dû à la photoionisation et à l'ionisation des états voisins.

Nous avons utilisé la méthode décrite par Duong et Vialle [41]. L'impulsion de haute tension a maintenant la forme schématisée sur la Figure 9-b. Elle est en retard de 1 µs sur les impulsions laser et elle présente un premier palier de durée 2 µs où le champ électrique a la valeur F . La deuxième partie de l'impulsion de tension correspond à la valeur $F + \Delta F$ du champ électrique. ΔF est fixé. On cherche à mesurer le champ critique F_c du niveau $n\ell$. Pour cela on fait croître continuement F . Au départ, F et $F + \Delta F$ sont inférieurs à F_c et

supérieurs au champ critique du niveau $(n+1)\ell$. Les atomes excités dans tous les états supérieurs à l'état $(n+1)\ell$ et dans l'état $(n+1)\ell$ lui-même sont ionisés par le champ F . Les ions ainsi produits et les ions de photoionisation du laser 1 apparaissent (Fig. 9bis-a). Quand $F + \Delta F$ est légèrement supérieur à F_c et F légèrement inférieur à F_c , le champ F ionise les états d'énergie supérieure ou égale à celle du niveau $(n+1)\ell$ et peuplés par le rayonnement du corps noir, et accélère les ions de photoionisation. Le champ $F + \Delta F$ ionise les atomes dans l'état $n\ell$ (Fig. 9bis-b). On place la porte de détection sur ce nouveau signal. Quant $F + \Delta F$ et F sont légèrement supérieurs à F_c , le champ F est suffisant pour que les trois signaux d'ions soient regroupés (Fig. 9bis-c).

En intégrant le signal situé dans la porte, quand F croît, on obtient un pic de signal centré sur $F + \frac{\Delta F}{2} = F_c$ (Figure 9-b).

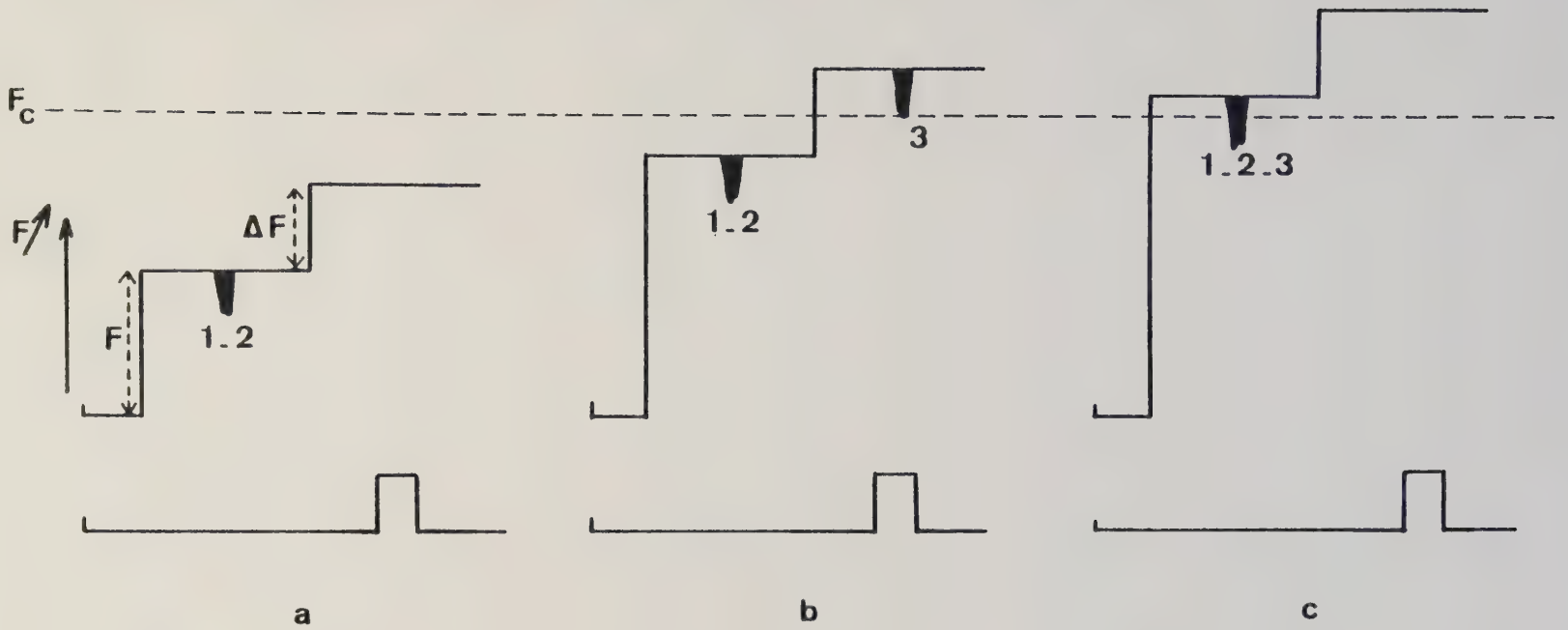


Figure 9bis: Mesure des champs critiques d'ionisation:

1: ions de photoionisation du laser 1 seul

2: ions provenant de niveaux excités par absorption ou emission stimulée du rayonnement du corps noir à température ambiante

3: ions provenant de l'ionisation par champ du niveau nl

CHAPITRE III

Chapitre III

DETECTION OPTOGALVANIQUE DANS UNE DECHARGE

Dans ce chapitre, nous exposons le principe de l'effet optogalvanique et ses applications, en particulier en tant que moyen de détection des états de Rydberg d'un élément. Le montage expérimental que nous avons utilisé, la forme du signal et son traitement sont décrits dans la deuxième partie.

III-A L'effet optogalvanique.

Si une décharge continue dans un gaz ou dans un plasma est éclairée en résonance sur une transition d'une des espèces atomiques présentes, il se produit des variations de la tension aux bornes de la décharge, le courant restant constant. Ce changement d'impédance constitue l'effet optogalvanique.

Du fait même de la décharge, il existe dans le milieu des atomes excités facilement ionisables par collision électronique.

Quand la radiation absorbée produit des transitions vers des niveaux de plus haute énergie, l'ionisation par collision électronique est facilitée, l'impédance du milieu décroît et, à courant constant, la variation de la tension aux bornes de la décharge est négative [24].

Par contre, quand la radiation absorbée dépeuple un état qui se ionisait déjà par collision électronique, par exemple un état métastable, alors l'impédance du milieu croît et, à courant constant, la variation de la tension aux bornes de la décharge est positive [24]. Cet effet a été observé pour la première fois par Penning en 1928 [50]. Meissner et Miller ont aussi observé une variation positive de la tension aux bornes d'une décharge de gaz rares en 1953 [51].

Avec l'apparition des lasers, sources à forte densité spectrale et permettant une excitation sélective des atomes, l'effet optogalvanique est devenu un moyen de détection. Il a été employé par Green, Keller, Luther, Schenck et Travis [52] en 1976 dans des décharges de gaz. Ces auteurs ont observé des variations de tension aux bornes de la décharge globalement positives ou négatives selon le gaz employé.

La première étude d'états de Rydberg détectés par effet optogalvanique est due à Bridges [24] en 1978. L'emploi d'un laser continu "haché" permet d'exciter en une seule étape des atomes de césium dont les niveaux 6p et 5d sont peuplés par collision électronique.

Au Laboratoire Aimé Cotton, Camus, Dieulin et Morillon [25] ont aussi utilisé ce moyen de détection pour observer les états de Rydberg du baryum avec des valeurs de J de 0 à 5 . L'excitation laser à deux étages est réalisée à partir des états métastables $5d6s\ ^3D_{1,2,3}$.

Les signaux délivrés par cette méthode ont en général une amplitude

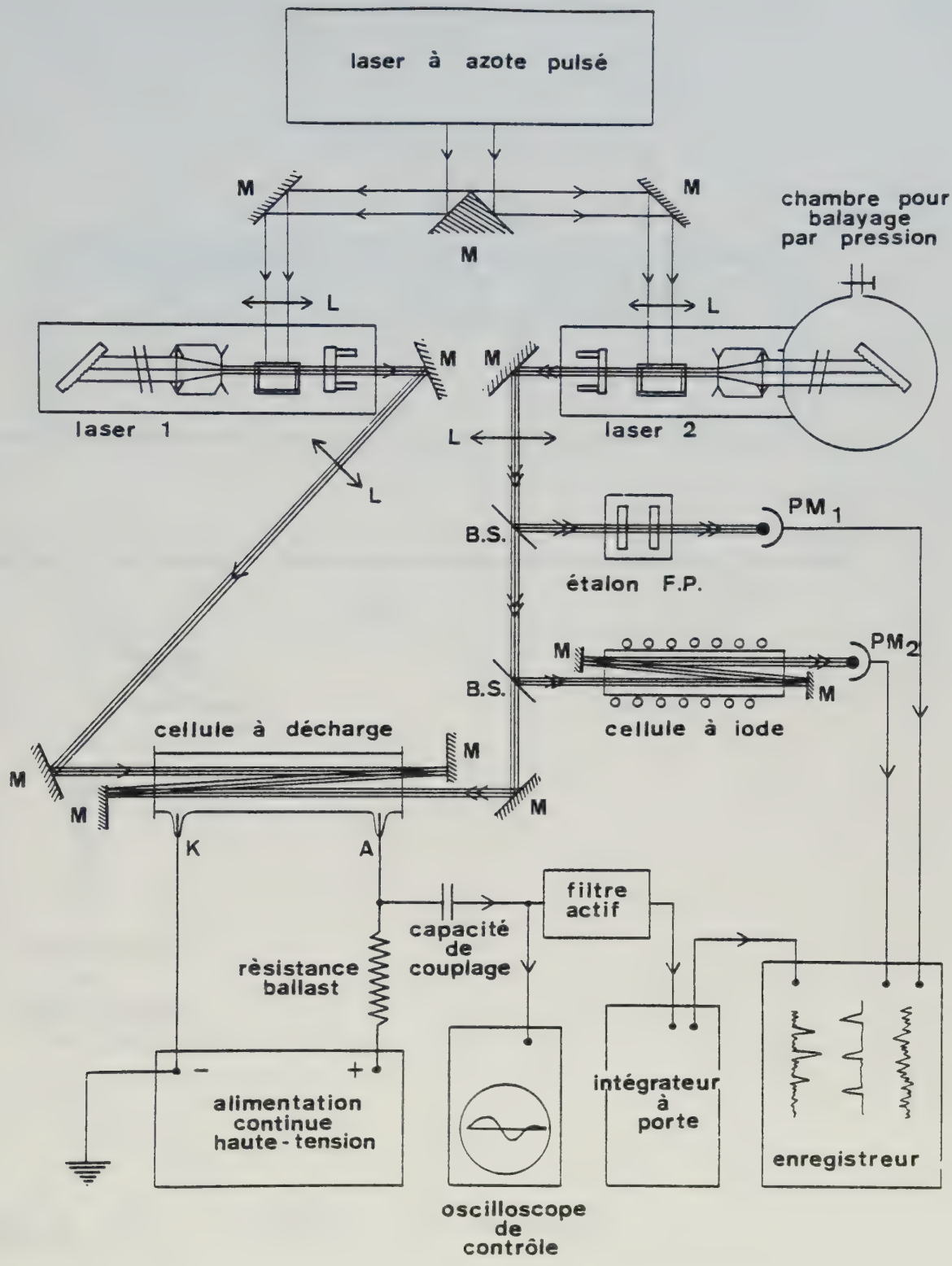


figure 10 : montage général utilisant la détection par effet optogalvanique

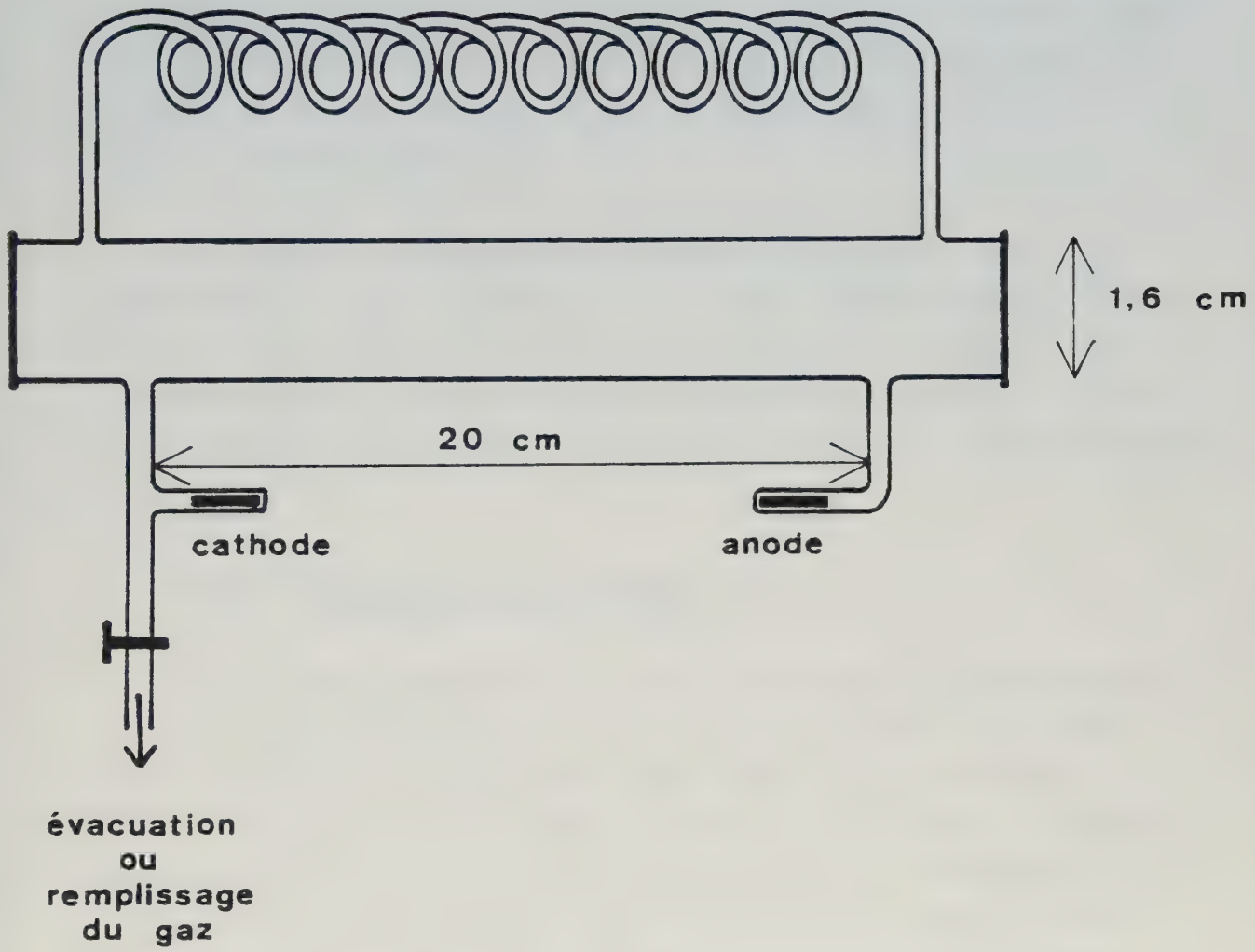


figure 11 : cellule à décharge

III-B-2 L'excitation optique.

Nous utilisons les mêmes lasers pulsés, pompés par le laser à azote, que pour l'expérience avec jet atomique et détection par ionisation par champ électrique. Les deux faisceaux sont parfaitement superposés (cf. Chapitre II) et traversent trois fois la cellule afin d'exciter le maximum d'atomes (Figure 10).

Le laser 1 est résonnant avec l'une des transitions $1s_5 \rightarrow 2p_2$ (556,2 nm) ou $1s_5 \rightarrow 2p_3$ (570 nm) . Le laser 2 est balayable par pression et l'étalonnage en nombre d'onde est effectué de la même manière que précédemment : les enregistrements présentent les franges du Fabry-Pérot externe à la cavité et le spectre d'absorption de l'iode moléculaire.

III-B-3 Le signal et son traitement.

La composante variable de la tension aux bornes de la décharge passe par une capacité de couplage de 5 nF et est visualisée sur l'écran d'un oscilloscope déclenché par le laser pompe. Elle correspond à la réponse transitoire de la décharge qui revient à sa position d'équilibre après la perturbation due aux deux impulsions laser simultanées. On obtient le type de signal des Figures 12-a et 12-b. Lorsque le laser 1 est résonnant sur l'une des deux transitions $1s_5 \rightarrow 2p_3$ ($\lambda = 557$ nm) ou $1s_5 \rightarrow 2p_2$ ($\lambda = 556,2$ nm) , le signal dû au laser 1 présente un pic d'amplitude voisine de 0,5 V et de largeur voisine de 25 µs . Lorsque le laser 2 est résonnant avec une transition vers un état de Rydberg, le signal qui apparaît est du même signe que le signal dû au laser 1 seul. On voit alors nettement croître l'amplitude du signal qui peut être multipliée par 2 (Figure 12-a). La Figure 12-b montre le même signal avec une échelle plus dilatée. On constate que le sommet du pic n'est pas déplacé et que le signal dû à la superposition des deux lasers est plus large que le signal dû au laser 1 seul.

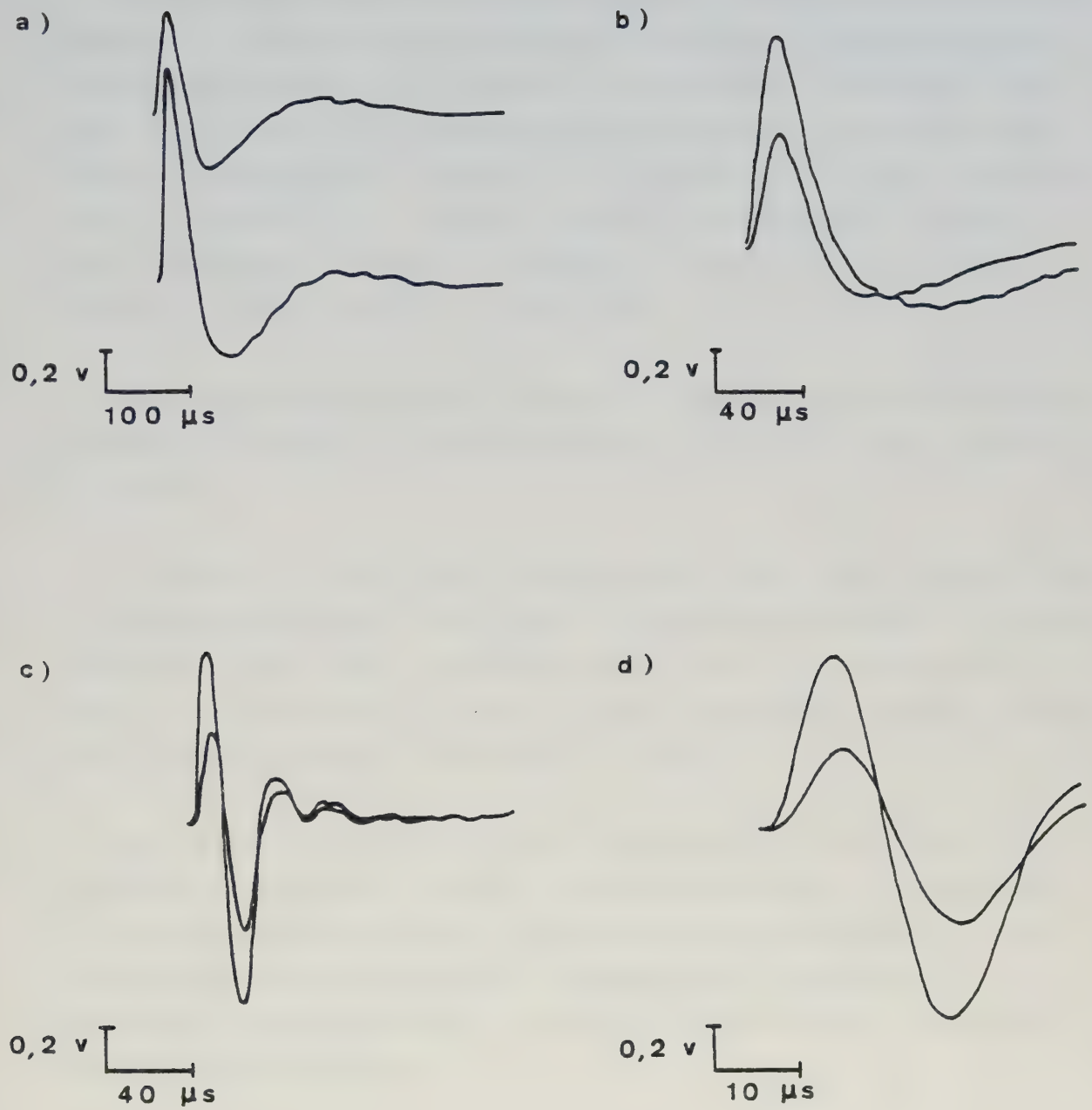


figure 12 : signal optogalvanique

a } signal non filtré
b }

c } signal filtré
d }

Avant d'être intégré, le signal traverse un filtre actif de fréquence centrale de l'ordre de quelques dizaines de kilohertz permettant d'éliminer les composantes basse fréquence de la tension, et notamment le résidu à 50 Hz. Les signaux filtrés sont représentés à deux échelles différentes sur les Figures 12-c et d . Le premier pic de signal a une largeur de l'ordre de 8 µs. Lorsque le laser 2 est résonnant, le signal croît sans changer de largeur. Cependant le sommet du premier pic se déplace et apparaît environ 1 µs plus tôt.

Nous avons remarqué que la forme de la réponse transitoire est indépendante de la transition induite mais varie notablement avec la pression de krypton.

Le signal est traité par un intégrateur à porte, dont la porte, large de quelques microsecondes, est placée au sommet du premier pic. On obtient finalement le même type d'enregistrements qu'avec le jet atomique et la détection par ionisation par champ : raies de résonance, franges du Fabry-Pérot externe et spectre d'absorption de l'iode.

La méthode de détection par effet optogalvanique nous a permis de compléter nos résultats, cependant, pour des valeurs de n inférieures à 15, les signaux deviennent trop faibles pour être significatifs. Tous nos résultats seront développés et commentés dans le Chapitre IV. En particulier, nous examinerons le recouvrement des résultats obtenus avec les deux types de détection.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les expériences décrites dans les chapitres précédents ont permis d'obtenir les enregistrements des structures fines d'un grand nombre d'états de Rydberg.

Dans un premier paragraphe, nous indiquons comment obtenir, d'après ces enregistrements, l'énergie et la classification de ces états.

Le deuxième paragraphe est consacré aux résultats spectroscopiques. Nous commentons en particulier l'observation de séries paires np et nf inattendues dans le schéma d'excitation exposé dans le Chapitre I . La valeur de l'énergie de première ionisation est redéterminée à partir des résultats obtenus.

Les valeurs de champs critiques d'ionisation mesurés sur le jet atomique et, en particulier, l'observation de plusieurs seuils, suscitent de nombreux commentaires exposés dans le troisième paragraphe.

IV-A Dépouillement des enregistrements.

IV-A-1 Calculs des énergies.

Nous n'avons tenu compte que des signaux observés plusieurs fois, éliminant ainsi les variations du signal de fond et les éventuelles raies parasites qui apparaissent quand le laser 2 émet sur plusieurs pics de transmission du Fabry-Pérot interne à la cavité.

L'électronique utilisée intègre le signal sur un certain nombre d'impulsions du laser pompe. Ainsi, quand le laser 2 arrive à la résonance, le signal ne croît pas continuement mais par paliers. Il faut donc lisser la courbe de signal pour pointer chaque raie. Ceci peut être fait de manière précise car les raies sont toutes symétriques.

Le nombre d'onde du laser 2 est déterminé par interpolation linéaire entre deux raies de l'iode entourant la raie étudiée. Nous devons donc reconnaître le spectre de l'iode sur chacun des enregistrements et nous utilisons pour cela l'échelle en énergie des franges du Fabry-Pérot externe à la cavité.

Pour trouver à quelle énergie absolue correspond chaque raie pointée, le nombre d'onde du laser 2 est ajouté aux énergies des états relais $2p_2$ et $2p_3$, données par Humphreys et Kaufman [36]. Nous choisissons donc la même convention, qui consiste à fixer l'énergie du métastable $1s_5$ à la valeur 79971,8000 cm^{-1} (voir Chapitre I).

Les énergies ainsi obtenues sont corrigées du déplacement Doppler dans le cas où le laser 2 est colinéaire au jet atomique.

D'après Ramsey [53], la vitesse moyenne des atomes dans un jet atomique est donnée par la formule

$$\bar{v} = \frac{3}{4} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

où k est la constante de Boltzman

T la température estimée ici à 400 K

m la masse d'un atome du jet.

Ici la vitesse moyenne est de 380 m/s. Si σ_2 est le nombre d'onde du laser 2, les atomes voient en fait :

$$\sigma = \sigma_2 \left[1 + \frac{v}{c}\right] \quad .$$

Aux énergies trouvées, il faut donc ajouter :

$$\delta\sigma = \sigma_2 \frac{v}{c} \quad .$$

En prenant un nombre d'onde moyen pour le laser 2, $\sigma_2 = 14660\ cm^{-1}$. La correction à faire est :

$$\delta\sigma = + 18{,}3\ mK \ .$$

IV-A-2 Calculs d'erreurs.

Nous allons d'abord examiner les différentes sources d'erreurs.

a) L'incertitude absolue sur les énergies des niveaux $2p_2$ et $2p_3$ est de 0,2 mK [36] compte-tenu de la convention que nous avons prise sur l'énergie du métastable (I-A-5).

b) L'incertitude absolue sur la différence de deux énergies du spectre de l'iode est de 0,7 mK [43].

c) Nous devons évaluer l'erreur sur la correction Doppler

$$\delta\sigma = \sigma_2 \cdot \frac{v}{c}$$

$$\frac{\Delta(\delta\sigma)}{\delta\sigma} = \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta\,\sigma_2}{\sigma_2}$$

$$v = \alpha \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

d'où :

$$\frac{\Delta(\delta\sigma)}{\delta\sigma} = \frac{\Delta\alpha}{\alpha} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta\,\sigma_2}{\sigma_2} \quad .$$

L'incertitude sur la température peut être évaluée à 100 K et σ_2 varie de 14370 cm^{-1} à 14950 cm^{-1}. Pour la vitesse moyenne dans le jet $\alpha = 1,33$ et pour la vitesse la plus probable dans le jet $\alpha = 1,22$ [53], d'où :

$$\frac{\Delta(\delta\sigma)}{\delta\sigma} \simeq 23\% \quad ,$$

d'où :

$$\Delta(\delta\sigma) \simeq 4 \text{ mK} \quad .$$

d) Nous avons fait l'hypothèse de linéarité en énergie entre deux raies de l'iode. Ceci suppose un balayage par pression parfaitement linéaire, ce qui n'est pas tout-à-fait vérifié. De plus, une autre erreur provient du pointé même des raies. Elle est liée directement au rapport signal sur bruit et à la largeur spectrale du laser. Ces deux erreurs peuvent être évaluées en partie, en examinant la dispersion des mesures. Pour une même raie observée sur plusieurs enregistrements, l'écart entre les valeurs extrêmes d'énergie ne dépasse que très rarement 20 mK et l'écart quadratique moyen calculé pour chaque série est au maximum égal à 15 mK.

e) Si l'on suppose tracés l'axe de la raie elle-même et les axes des deux raies de l'iode qui l'entourent (Fig. 13), le calcul du nombre d'onde du laser 2 nécessite la mesure à l'aide d'une règle des distances a et b . L'incertitude sur leur rapport est $(\frac{\Delta a}{a}+\frac{\Delta b}{b})$. En estimant

$$\Delta a = \Delta b = 0,25 \text{ mm} \quad ,$$

la précision est de 1% . L'écart entre les raies de l'iode est typiquement de 500 mK et on obtient une erreur due à la lecture sur la règle de l'ordre de 5 mK. En fait, cette erreur apparaît dans la dispersion des mesures et contribue à l'écart quadratique moyen de 15 mK donné au paragraphe d .

Au total, cela donne une incertitude de 20 mK, mais il est difficile d'estimer toutes les erreurs. Aussi, nous donnerons tous les résultats spectroscopiques à 30 mK près, c'est-à-dire deux fois l'écart quadratique moyen maximal.

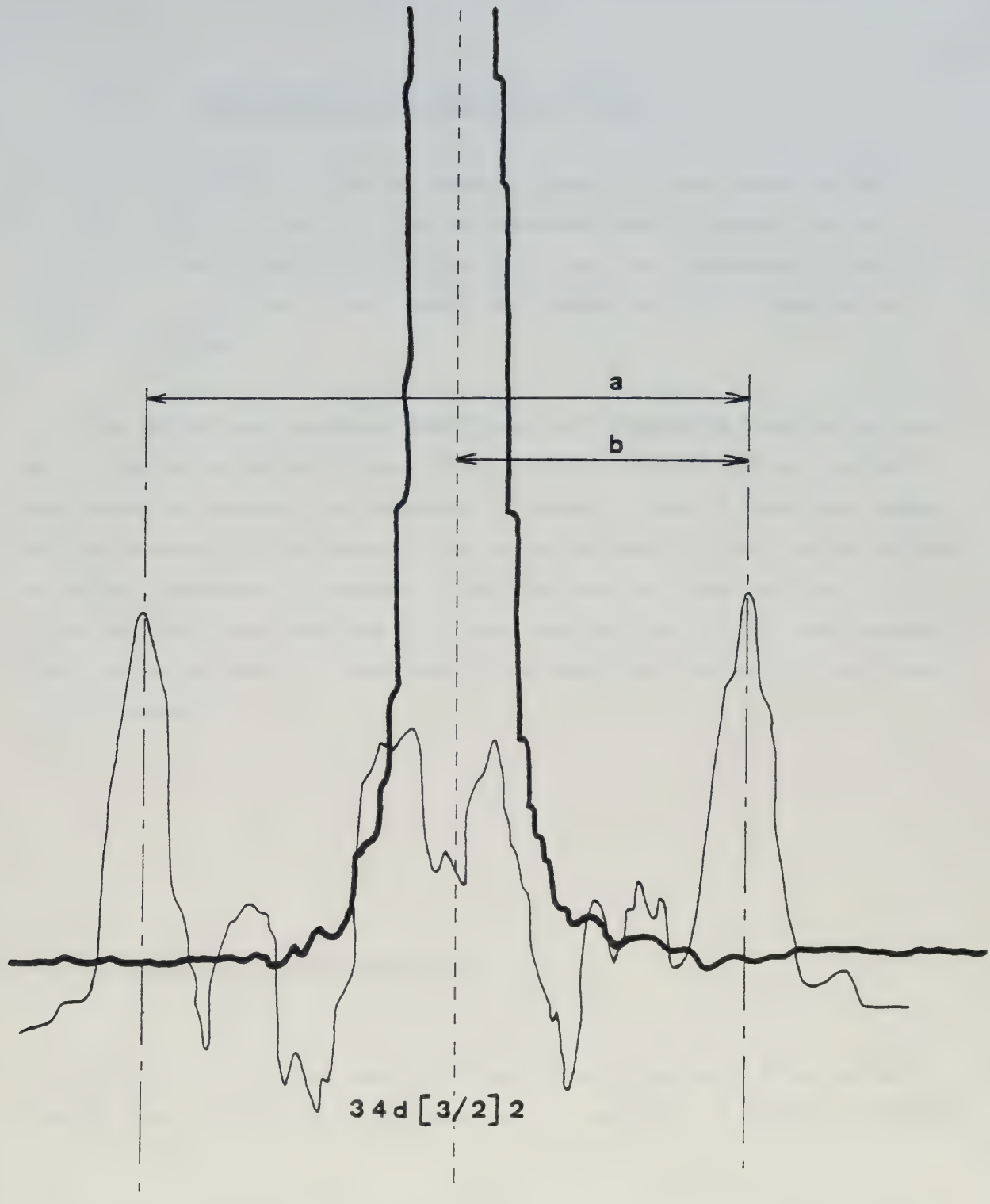


figure 13 : repérage d'une raie

(calcul d'erreur)

IV-A-3 Classification des états de Rydberg.

Ceci constitue l'étape suivante du travail. Pour chaque valeur de n , les termes de structure fine apparaissent dans le même ordre en énergie et les intensités relatives des raies sont conservées d'une valeur de n à l'autre. Ceci permet de classer les états observés en séries de Rydberg.

Les séries sont ensuite identifiées par continuité avec les niveaux de n bas de la table de Moore [33]. Pour certaines séries, isolées des autres en énergie, le classement s'impose. Mais de nombreuses ambiguïtés demeurent et ne peuvent être levées qu'avec l'étude par la méthode du défaut quantique à plusieurs voies des spectres impairs J = 1, 2 et 3 du krypton (voir Chapitre V). Dans tout le Chapitre IV, nous considérons que cette étude est réalisée et les résultats donnés sont les résultats définitifs.

IV-B Résultats spectroscopiques.

Avant de donner les résultats spectroscopiques sous forme de tableaux, nous présentons un certain nombre d'exemples de spectres observés.

IV-B-1 Exemples de spectres.

Le laser 1 est résonnant sur l'une des transitions $1s_5 \rightarrow 2p_3$ ($\lambda = 557$ nm) ou $1s_5 \rightarrow 2p_2$ ($\lambda = 556{,}2$ nm) et deux modes de détection différents ont été employés. Ces quatre situations engendrent quatre types d'enregistrements décrits dans les paragraphes a, b, c et d.

a : Le laser 1 est résonnant sur la transition $1s_5 \rightarrow 2p_2$ (λ = 556,2 nm) et l'expérience est réalisée sur le jet atomique de krypton (Figure 14).

Tous les niveaux impairs de $J = 1$, 2 et 3 peuvent être théoriquement peuplés.

L'enregistrement présente des ensembles de cinq raies correspondant à la structure fine de chaque niveau nd . Ceci apparaît sur la Figure 14 pour n=33 et n=34 .

Les raies nd[7/2]3 et nd[3/2]2 sont beaucoup plus intenses que les autres et les composantes ns[3/2]1 , ns[3/2]2 et nd[3/2]1 ne sont pas observées.

De ce groupe d'enregistrements, nous déduisons les énergies des séries :

nd[1/2]1 de n = 24 à 35 ,
nd[3/2]2 de n = 24 à 61 ,
nd[7/2]3 de n = 24 à 53 ,
nd[5/2]2 de n = 24 à 42 ,
nd[5/2]3 de n = 24 à 46 .

b : Le laser 1 est résonnant sur la transition $1s_5 \rightarrow 2p_3$ (λ = 570 nm) et l'expérience est réalisée sur le jet atomique de krypton (Figure 15).

Dans ce cas, seuls les niveaux de $J = 0$, 1 et 2 peuvent être atteints. Les enregistrements présentent une raie très intense pour chaque valeur de n , c'est la composante nd[3/2]2 et trois raies moins intenses nd[5/2]2 , nd[3/2]1 et (n+2)s[3/2]2 dans l'ordre des énergies croissantes. Aucune composante nd[1/2]0 n'a été observée. Un exemple de ce type de spectre pour n=34 est donné en Figure 15.

De ce groupe d'enregistrements, on déduit les énergies des séries :

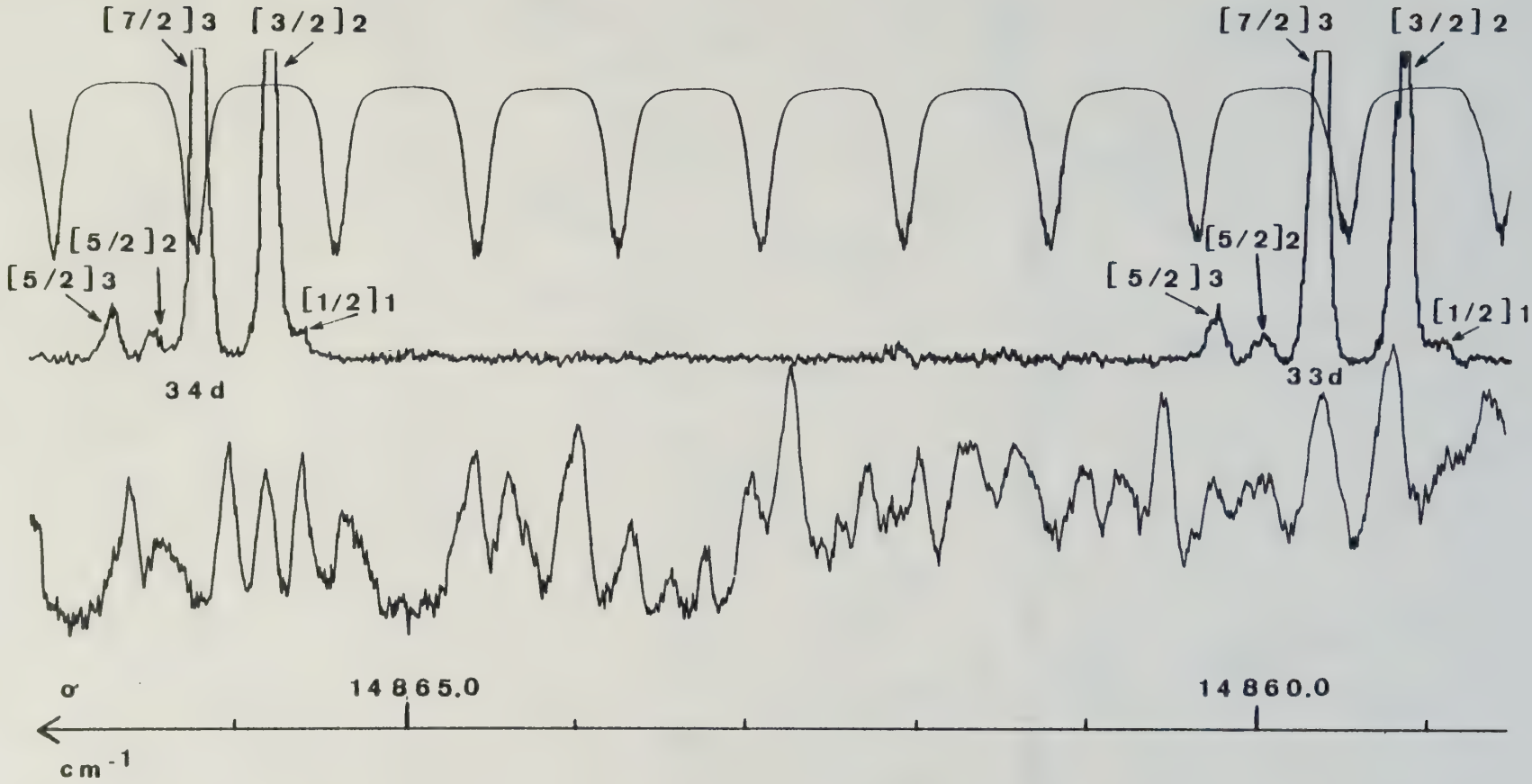


figure 14 : enregistrement de la structure fine des niveaux 33 d et 34 d

l'expérience est faite sur jet atomique et la longueur d'onde du laser 1 est 556.2 nm

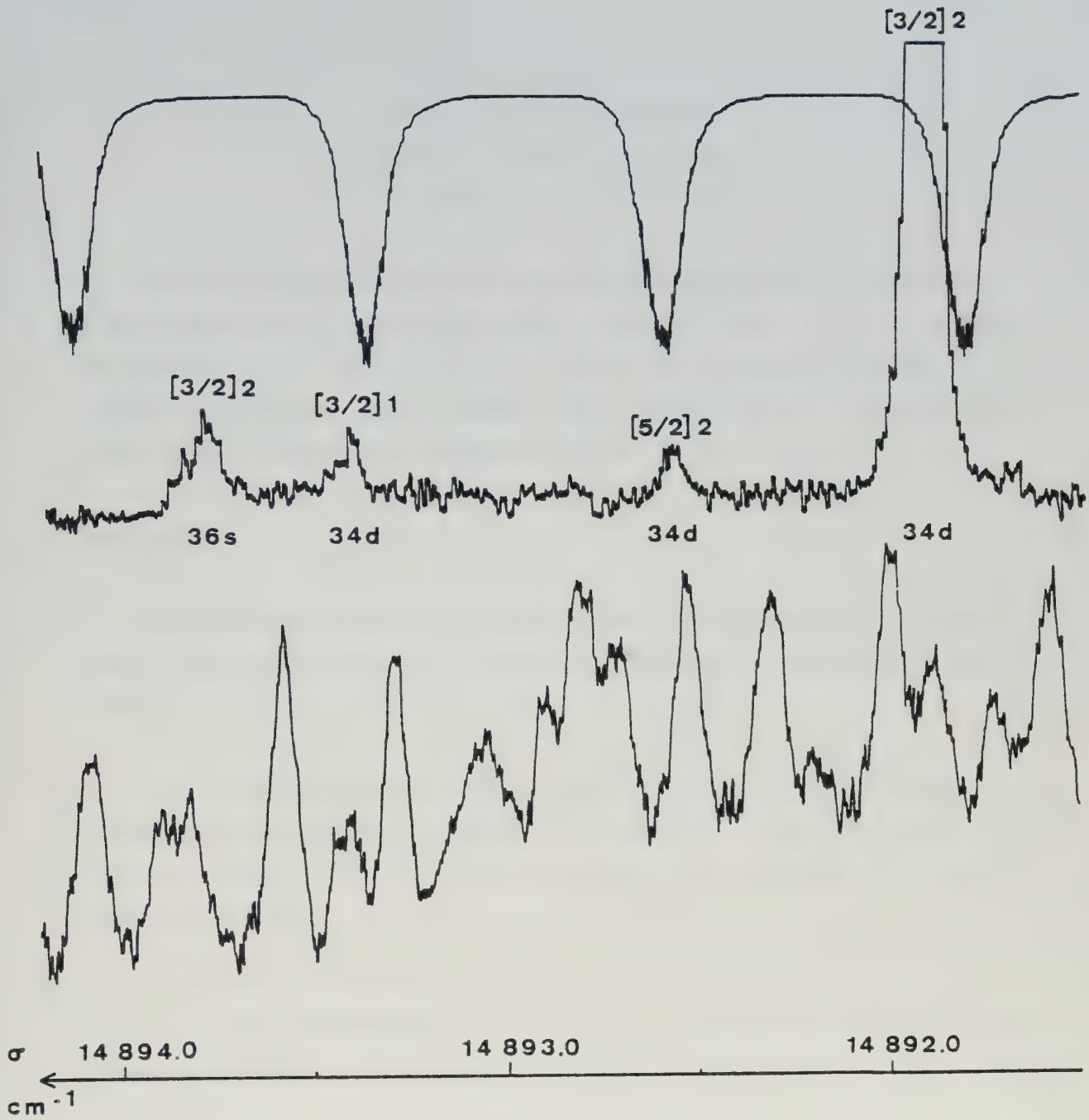


figure 15 : enregistrement de la structure fine des niveaux 34d et 36s
l'expérience est faite sur jet atomique
la longueur d'onde du laser 1 est 570 nm

$nd[3/2]2$ de $n = 24$ à 61 ,
$nd[5/2]2$ de $n = 24$ à 42 ,
$nd[3/2]1$ de $n = 24$ à 45 ,
$ns[3/2]2$ de $n = 26$ à 60 .

D'autres raies, beaucoup moins intenses ont aussi été observées. Elles appartiennent aux séries paires $np[3/2]J$ avec $J = 1$ et 2 , pour des valeurs de n de 48 à 66. Le schéma d'excitation exposé au Chapitre I ne permet pas d'accéder à des niveaux pairs. Nous interpréterons ces résultats en paragraphe IV-B-2.

Conclusion :

Les résultats issus de ces deux types d'enregistrements se recouvrent partiellement avec une dispersion n'excédant pas quelques centièmes de cm^{-1}.

Pour les énergies de niveaux $nd[3/2]1$, nous avons un assez bon accord avec les valeurs de Yoshino et Tanaka [38], ceci n'est plus vérifié pour les niveaux $nd[1/2]1$. Les résultats sont regroupés dans des tableaux indiquant :

- l'énergie des niveaux en cm^{-1} ;

- le nombre quantique principal n_1^* calculé par rapport à la première limite d'ionisation I_1 :

$$n_1^* = \left(\frac{R}{I_1 - E}\right)^{\frac{1}{2}}$$

où R est la constante de Rydberg corrigée de l'effet de masse :

$$R = 109736{,}6 \ cm^{-1} \ ;$$

- Δn_1^* : l'incertitude sur n_1^* ;

- sur quel type d'enregistrement nous avons vu le niveau a, b, ou les deux (a et b) .

Les tableaux 4 et 5 rassemblent les résultats pour nd $(J=1)$, les

n	Energie (cm^{-1})	n_1^*	Δn_1^*
24	112698,54 a	22,543	0,003
25	112716,45 a	23,541	0,004
26	112732,26 a	24,541	0,004
27	112746,23 a	25,540	0,005
28	112758,69 a	26,541	0,005
29	112769,77 a	27,539	0,006
30	112779,76 a	28,542	0,006
31	112788,72 a	29,541	0,007
32	112796,81 a	30,540	0,008
33	112804,19 a	31,545	0,009
34	112810,83 a	32,540	0,009
35	112816,92 a	33,54	0,01

Tableau 4

Energies des niveaux de la série nd $[1/2]_1$.

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
24	112704,02	b	22,835	0,003
25	112721,30	b	23,835	0,004
26	112736,53	b	24,834	0,004
27	112750,04	b	25,834	0,005
28	112762,07	b	26,834	0,005
29	112772,82	b	27,834	0,006
30	112782,47	b	28,833	0,006
31	112791,17	b	29,833	0,007
32	112799,04	b	30,833	0,008
33	112806,19	b	31,835	0,009
34	112812,66	b	32,831	0,009
35	112818,60	b	33,83	0,01
36	112824,03	b	34,83	0,01
37	112829,00	b	35,83	0,01
38	112833,57	b	36,83	0,01
39	112837,81	b	37,84	0,01
40	112841,69	b	38,83	0,02
41	112845,31	b	39,83	0,02
42	112848,65	b	40,83	0,02
43	112851,75	b	41,83	0,02
44	112854,65	b	42,83	0,02
45	112857,35	b	43,83	0,02

Tableau 5 : Energies des niveaux de la série nd[3/2]1

(expérience avec jet atomique)

tableaux 6 et 7 pour nd (J=2) , le tableau 8 pour ns (J=2) , les tableaux 9 et 10 pour nd (J=3) , et le tableau 11 pour les séries paires np[3/2]J .

c : Le laser 1 est résonnant sur la transition $1s_5 \rightarrow 2p_2$ (λ = 556,2 nm) et l'expérience utilise la détection optogalvanique (Figure 16).

Sur ces enregistrements, la structure fine d'un niveau nd se réduit aux deux composantes qui étaient apparues très intenses dans le cas a : nd[3/2]2 et nd[7/2]3 . Un exemple en est donné en Figure 16 pour n=21 .

Pour n inférieur à 15, les signaux deviennent très faibles et ne sont plus significatifs. En effet la région de longueur d'onde concernée (λ > 696 nm) est limite pour le colorant utilisé. D'autre part la distance en énergie entre les niveaux 14d et 15d est voisine de 80 cm^{-1} et les balayages effectués sont de 13 cm^{-1}. Il est ainsi difficile de continuer l'exploration dans ce sens. Ces enregistrements donnent les énergies des niveaux des séries ;

nd[7/2]3 de n = 15 à 25 ,

et nd[3/2]2 de n = 15 à 25 .

Nous avons aussi observé à plusieurs reprises un motif constitué de deux raies, dont l'une apparaît beaucoup plus intense que les composantes nd . Ces raies correspondent aux niveaux des séries paires nf . L'interprétation de cette observation est donnée dans le paragraphe IV-B-3. Un exemple de ce spectre nf est donné en Figure 16 pour n=16 . Nos résultats comportent les énergies des niveaux des séries :

nf[9/2]J de n = 13 à n = 18 ,

nf[7/2]J de n = 13 à n = 18 ,

et aussi np[5/2]3 pour n = 15, 18 et 19 .

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
24	112699,27	a et b	22,582	0,003
25	112717,14	a et b	23,582	0,004
26	112732,80	a et b	24,577	0,004
27	112746,72	a et b	25,577	0,005
28	112759,08	a et b	26,575	0,005
29	112770,14	a et b	27,574	0,006
30	112780,06	a et b	28,573	0,006
31	112788,99	a et b	29,573	0,007
32	112797,06	a et b	30,572	0,008
33	112804,36	a et b	31,569	0,009
34	112811,03	a et b	32,571	0,009
35	112817,09	a et b	33,57	0,01
36	112822,65	a et b	34,57	0,01
37	112827,73	a et b	35,57	0,01
38	112832,41	a et b	36,57	0,01
39	112836,73	a et b	37,57	0,01
40	112840,70	a et b	38,57	0,02
41	112844,37	a et b	39,57	0,02
42	112847,80	a et b	40,57	0,02
43	112850,97	a et b	41,57	0,02

Tableau 6 : Energies des niveaux de la série nd[3/2]2

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
44	112853,91	a et b	42,57	0,02
45	112856,67	a et b	43,57	0,02
46	112859,23	a et b	44,57	0,02
47	112861,64	a et b	45,58	0,03
48	112863,88	a et b	46,57	0,03
49	112865,98	a et b	47,57	0,03
50	112867,98	a et b	48,59	0,03
51	112869,83	a et b	49,58	0,03
52	112871,58	a et b	50,58	0,04
53	112873,23	a et b	51,59	0,04
54	112874,82	a et b	52,61	0,04
55	112876,28	a et b	53,61	0,04
56	112877,68	a et b	54,62	0,04
57	112878,99	a et b	55,62	0,05
58	112880,22	a et b	56,60	0,05
59	112881,40	a et b	57,61	0,05
60	112882,52	a et b	58,61	0,05
61	112883,58	a et b	59,60	0,06

Tableau 6 (suite)

Energies des niveaux de la série nd[3/2]2

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
24	112701,26	a et b	22,687	0,003
25	112718,86	a et b	23,686	0,004
26	112734,39	a et b	24,686	0,004
27	112748,13	a et b	25,685	0,005
28	112760,37	a et b	26,686	0,005
29	112771,28	a et b	27,684	0,006
30	112781,10	a et b	28,685	0,006
31	112789,93	a et b	29,684	0,007
32	112797,92	a et b	30,685	0,008
33	112805,13	a et b	31,680	0,009
34	112811,74	a et b	32,684	0,009
35	112817,73	a et b	33,68	0,01
36	112823,25	a et b	34,68	0,01
37	112828,29	a et b	35,68	0,01
38	112832,92	a et b	36,68	0,01
39	112837,20	a et b	37,69	0,01
40	112841,13	a et b	38,68	0,02
41	112844,78	a et b	39,68	0,02
42	112848,17	a et b	40,68	0,02
43	112851,33	b	41,69	0,02

Tableau 7 : Energies des niveaux de la série nd[5/2]2

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
44	112854,26	b	42,69	0,02
45	112856,98	b	43,69	0,02
46	112859,50	b	44,68	0,02
47	112861,91	b	45,69	0,03
48	112864,11	b	46,68	0,03
49	112866,18	b	47,67	0,03
50	112868,18	b	48,69	0,03

Tableau 7 (suite)

Energies des niveaux de la série nd[5/2]2

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
26	112705,17	b	22,898	0,003
27	112722,33	b	23,898	0,004
28	112737,44	b	24,897	0,004
29	112750,84	b	25,897	0,005
30	112762.81	b	26,899	0,005
31	112773,48	b	27,899	0,006
32	112783,08	b	28,900	0,006
33	112791,68	b	29,894	0,007
34	112799,54	b	30,900	0,008
35	112806,63	b	31,899	0,009
36	112813,09	b	32,900	0,009
37	112818,99	b	33,90	0,01
38	112824,39	b	34,90	0,01
39	112829,32	b	35,90	0,01
40	112833,88	b	36,90	0,01
41	112838,08	b	37,90	0,01
42	112841,97	b	38,90	0,02
43	112845,55	b	39,90	0,02
44	112848,88	b	40,90	0,02
45	112851,98	b	41,91	0,02

Tableau 8 : Energies des niveaux de la série ns[3/2]2

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
46	112854,86	b	42,91	0,02
47	112857,55	b	43,91	0,02
48	112860,03	b	44,90	0,02
49	112862,40	b	45,91	0,03
50	112864,59	b	46,90	0,03
51	112866,64	b	47,90	0,03
52	112868,57	b	48,90	0,03
53	112870,42	b	49,91	0,03
54	112872,13	b	50,91	0,04
55	112873,70	b	51,88	0,04
56	112875,27	b	52,91	0,04
57	112876,70	b	53,90	0,04
58	112878,08	b	54,92	0,04
59	112879,35	b	55,90	0,05
60	112880,56	b	56,90	0,05

Tableau 8 (suite)

Energies des niveaux de la série ns[3/2]2

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
24	112701,87	a	22,719	0,003
25	112719,42	a	23,719	0,004
26	112734,87	a	24,719	0,004
27	112748,59	a	25,721	0,005
28	112760,78	a	26,721	0,005
29	112771,65	a	27,720	0,006
30	112781,44	a	28,721	0,006
31	112790,24	a	29,721	0,007
32	112798,18	a	30,719	0,008
33	112805,38	a	31,717	0,009
34	112811,97	a	32,720	0,009
35	112817,97	a	33,72	0,01
36	112823,44	a	34,72	0,01
37	112828,48	a	35,72	0,01
38	112833,09	a	36,72	0,01
39	112837,35	a	37,72	0,01
40	112841,27	a	38,72	0,02
41	112844,92	a	39,72	0,02
42	112848,30	a	40,72	0,02
43	112851,41	a	41,72	0,02

Tableau 9 : Energies des niveaux de la série nd[5/2]3

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})	n_1^*	Δn_1^*
44	112854,33 a	42,72	0,02
45	112857,06 a	43,72	0,02
46	112859,63 a	44,73	0,02

Tableau 9 (suite)

Energies des niveaux de la série nd[5/2]3

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
24	112700,33	a	22,637	0,003
25	112718,06	a	23,637	0,004
26	112733,67	a	24,636	0,004
27	112747,50	a	25,636	0,005
28	112759,80	a	26,636	0,005
29	112770,79	a	27,636	0,006
30	112780,67	a	28,639	0,006
31	112789,53	a	29,637	0,007
32	112797,55	a	30,636	0,008
33	112804,78	a	31,630	0,009
34	112811,44	a	32,636	0,009
35	112817,48	a	33,64	0,01
36	112823,01	a	34,64	0,01
37	112828,06	a	35,64	0,01
38	112832,71	a	36,64	0,01
39	112837,00	a	37,64	0,01
40	112840,95	a	38,63	0,02
41	112844,62	a	39,64	0,02
42	112848,01	a	40,64	0,02
43	112851,19	a	41,64	0,02

Tableau 10 : Energies des niveaux de la série nd[7/2]3

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
44	112854,11	a	42,64	0,02
45	112856,85	a	43,64	0,02
46	112859,41	a	44,64	0,02
47	112861,78	a	45,64	0,03
48	112864,03	a	46,64	0,03
49	112866,13	a	47,65	0,03
50	112868,10	a	48,65	0,03
51	112869,93	a	49,64	0,03
52	112871,68	a	50,64	0,04
53	112873,30	a	51,63	0,04

Tableau 10 (suite)

Energies des niveaux de la série nd[7/2]3

(expérience avec jet atomique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
48	112861,27	b	45,42	0,02
49	112863,52	b	46,41	0,03
50	112865,65	b	47,41	0,03
51	112867,64	b	48,41	0,03
52	112869,50	b	49,40	0,03
53	112871,26	b	50,40	0,03
54	112872,92	b	51,39	0,04
55	112874,48	b	52,38	0,04
56	112875,96	b	53,38	0,04
57	112877,38	b	54,39	0,04
58	112878,69	b	55,38	0,05
59	112879,95	b	56,38	0,05
60	112881,10	b	57,34	0,05
61	112882,22	b	58,33	0,05
62	112883,30	b	59,33	0,06
63	112884,33	b	60,34	0,06
64	112885,29	b	61,32	0,06
65	112886,18	b	62,28	0,07
66	112887,06	b	63,27	0,07

Tableau 11 : Energies des niveaux de la série np[3/2]J

(expérience avec jet atomique)

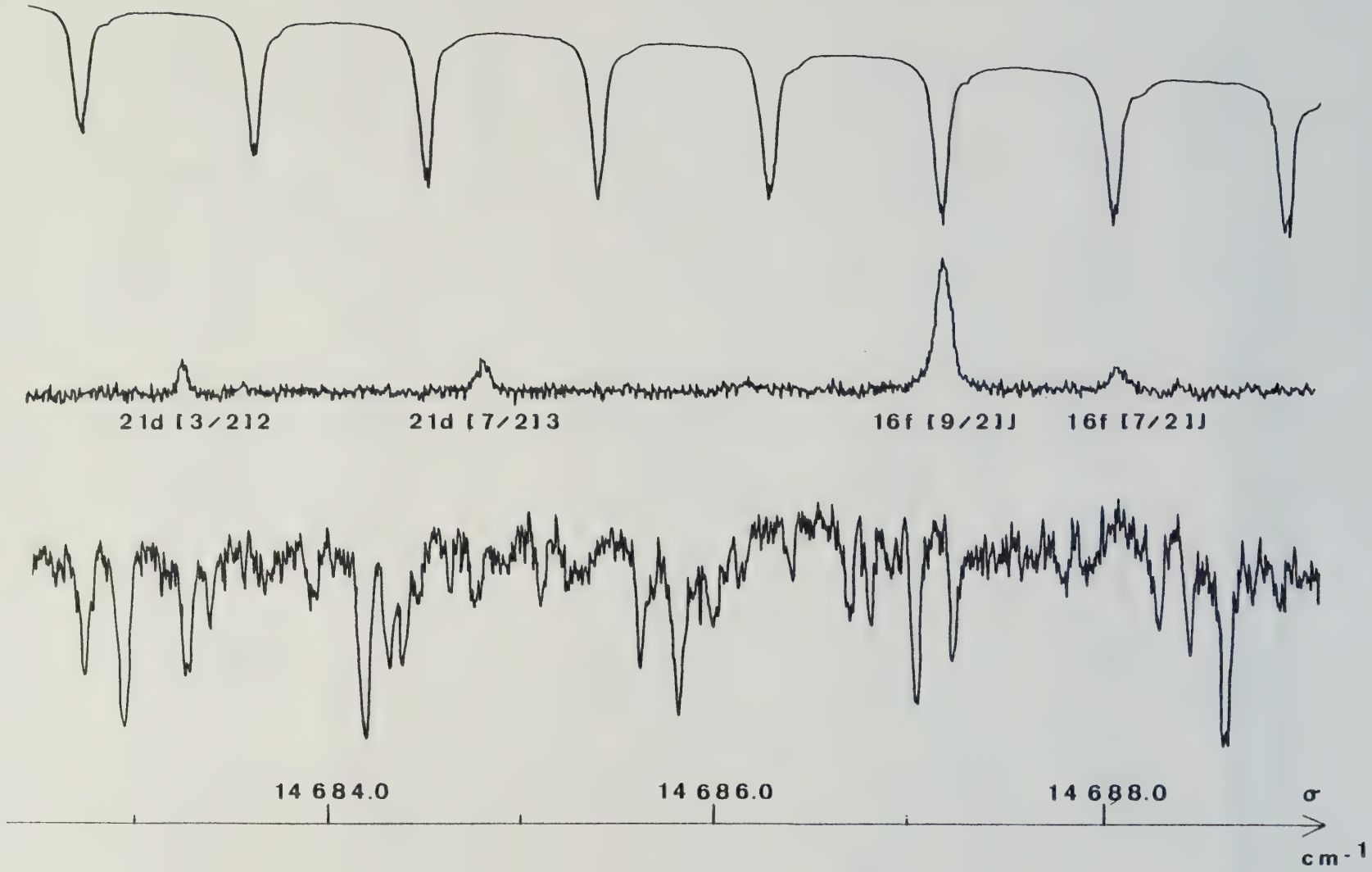


figure 16 : enregistrement de la structure fine du niveau 21d
(λ_1 = 556.2 nm, détection optogalvanique)

d : Le laser 1 est résonnant sur la transition $1s_5 \rightarrow 2p_3$ (λ = 557 nm) et l'expérience utilise la détection optogalvanique (Figures 17 et 18).

Sur ces enregistrements, la structure fine d'un niveau se réduit à une seule composante : nd[3/2]2 (n=21 sur la Figure 17).

Des niveaux de séries paires ont, là encore, été observés : quelques-uns de la série np[5/2]3 (n=19 sur la Figure 17) et le même motil qu'en c attribué aux séries nf . La figure 18 en donne un exemple pour n=16 . Nous commentons l'interprétation de tels niveaux au paragraphe IV-B-3.

Les résultats sont les suivants :

nd[3/2]2 de n = 15 à 25 ,
nf[9/2]J de n = 13 à 18 ,
nd[7/2]J de n = 13 à 18 ,
np[5/2]3 pour n = 16, 18 et 19 .

Conclusion.

Les résultats issus des enregistrements c et d sont parfaitement cohérents. Les valeurs communes sont très peu dispersées (quelques centièmes de cm^{-1}).

Les tableaux 12 et 13 regroupent les résultats, pour les séries impaires, de J = 2 et 3 ; les tableaux 14, 15 et 16 pour les séries paires. Les lettres c et d indiquent sur quel type d'enregistrement le niveau considéré a été observé.

Les deux paragraphes suivants sont consacrés à l'interprétation de l'observation de séries paires. En effet le schéma d'excitation exposé dans le Chapitre I exclut la possibilité d'atteindre de tels niveaux.

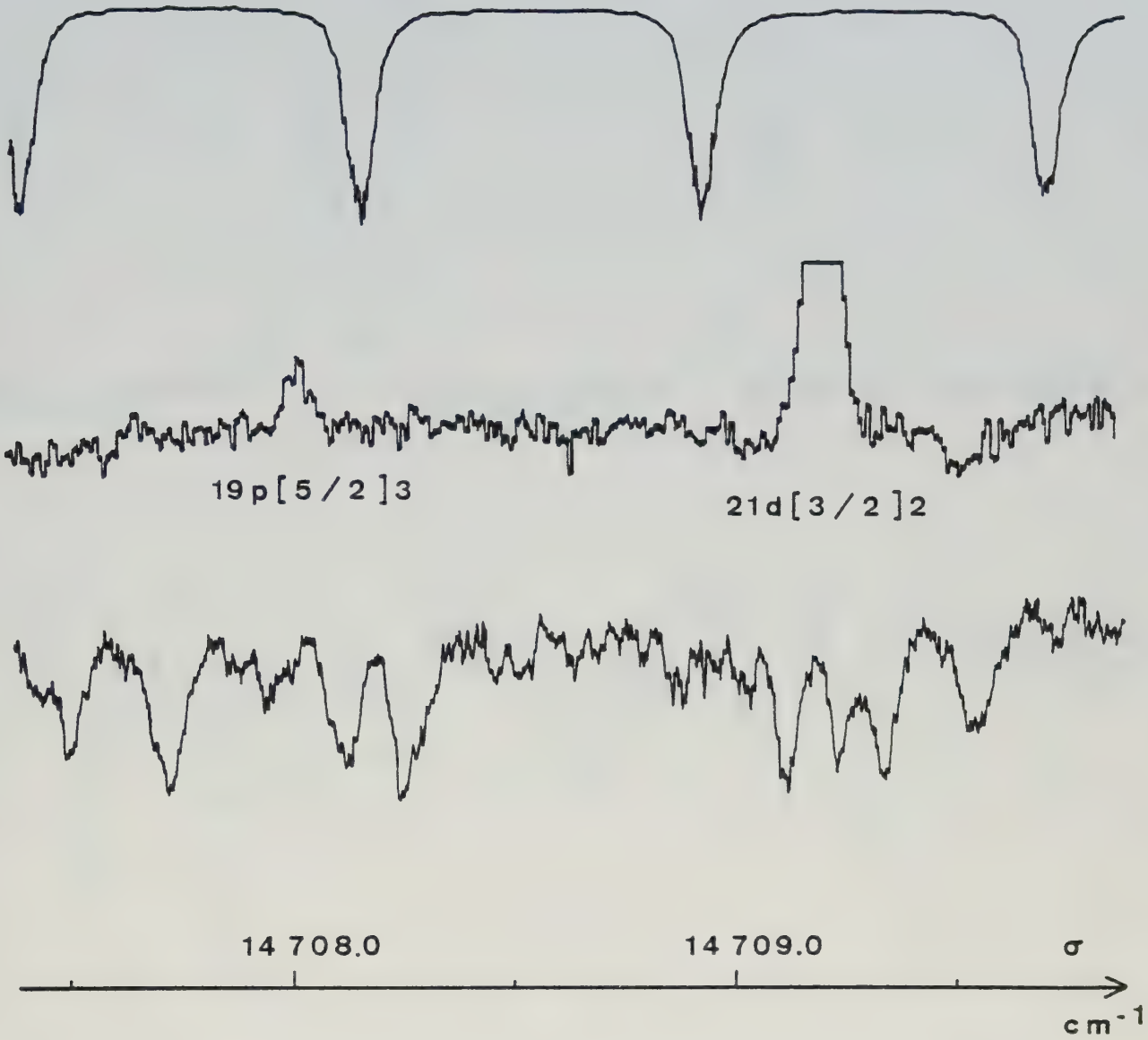


figure 17 : enregistrement des composantes 21d[3/2]2 et 19d[5/2]3 (λ_1 = 570nm, détection optogalvanique)

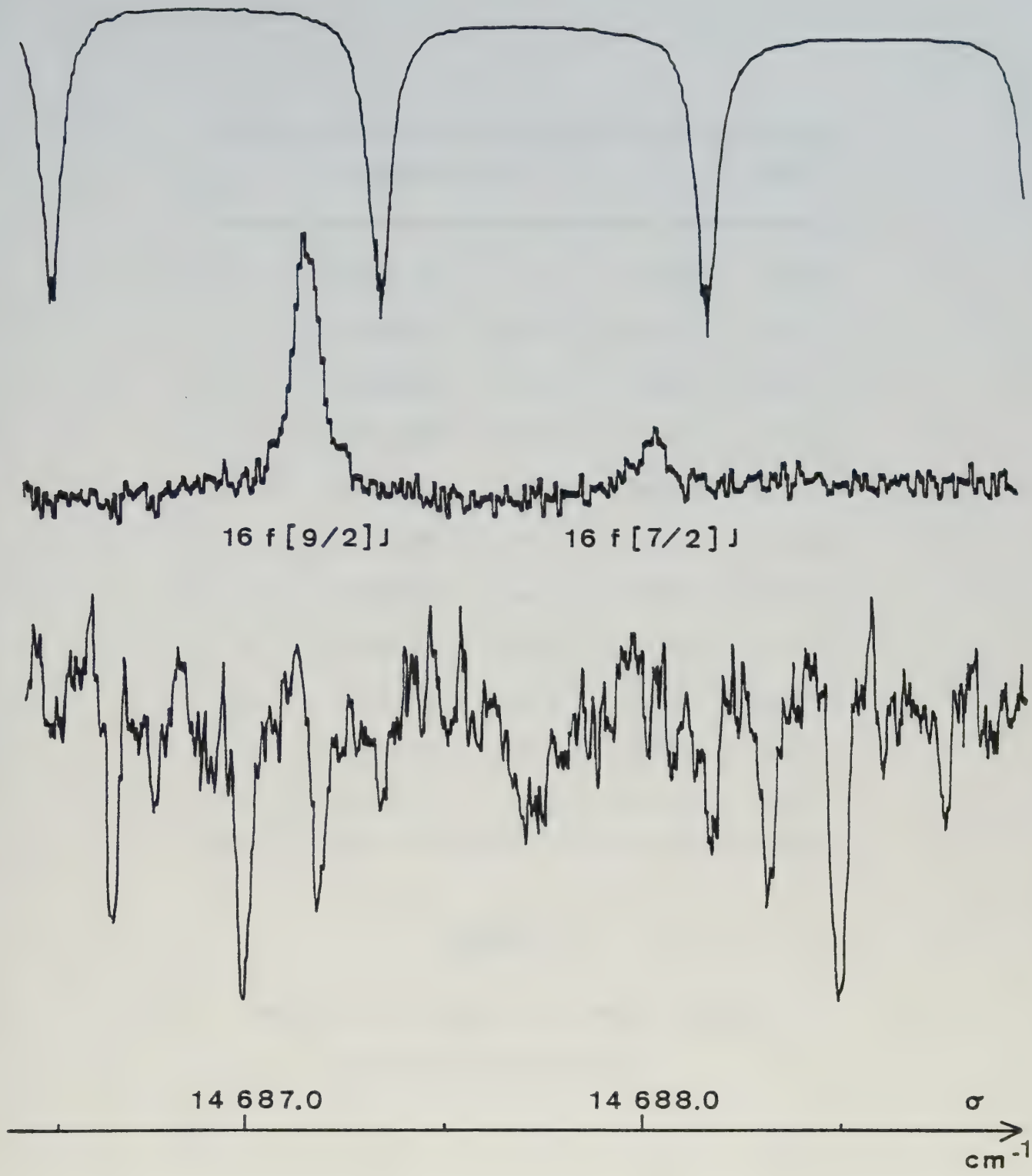


figure 18 : enregistrement des composantes 16 f [9/2] J et 16 f [7/2] J

(λ_1 = 570 nm, détection optogalvanique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
15	112321,75	c et d	13,607	0,001
16	112399,87	c et d	14,603	0,001
17	112463,54	c et d	15,600	0,001
18	112516,08	c et d	16,597	0,001
19	112559,96	c et d	17,594	0,002
20	112596,98	c et d	18,591	0,002
21	112628,50	c et d	19,589	0,002
22	112655,55	c et d	20,587	0,002
23	112678,95	c et d	21,585	0,003
24	112699,33	c et d	22,585	0,003
25	112717,17	c et d	23,583	0,004

Tableau 12

Energies des niveaux de la série nd[3/2]2

(détection optogalvanique).

n	Energie (cm^{-1})	n_1^*	Δn_1^*
15	112325,17 c	13,646	0,001
16	112402,81 c	14,645	0,001
17	112466,10 c	15,644	0,001
18	112518,30 c	16,643	0,001
19	112561,91 c	17,642	0,002
20	112598,71 c	18,642	0,002
21	112630,04 c	19,642	0,002
22	112656,92 c	20,642	0,002
23	112680,16 c	21,641	0,003
24	112700,42 c	22,642	0,003
25	112718,13 c	23,642	0,004

Tableau 13

Energies des niveaux de la série nd[7/2]3

(détection optogalvanique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
13	112262,70	c et d	12,9756	0,0006
14	112352,64	c et d	13,9757	0,0007
15	112425,18	c	14,9759	0,0009
16	112484,52	c et d	15,976	0,001
17	112533,68	c et d	16,976	0,001
18	112574,86	c et d	17,976	0,002

Tableau 14

Energies des niveaux des séries nf[9/2]J

(détection optogalvanique).

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
13	112264,42	c et d	12,9928	0,0006
14	112354,02	c et d	13,9929	0,0007
15	112426,29	c	14,9929	0,0009
16	112485,42	c et d	15,993	0,001
17	112534,42	c et d	16,992	0,001
18	112575,48	c et d	17,992	0,002

Tableau 15

Energies des niveaux de la série nf[7/2]J

(détection optogalvanique)

n	Energie (cm^{-1})		n_1^*	Δn_1^*
15	112197,98	c	12,3757	0,0005
16	112301,18	d	13,3758	0,0008
17	-		-	-
18	112450,37	c et d	15,376	0,001
19	112505,36	c et d	16,377	0,001

Tableau 16

Energies des niveaux de la série np[5/2]3

(détection optogalvanique)

IV-B-2 Observation des séries paires $np[3/2]J$.

Ces niveaux ont été observés dans l'expérience sur jet atomique avec détection par ionisation par champ. L'examen des résultats montre que ces niveaux forment une série, qui se nomme $np[3/2]J$, de $n = 48$ à 66. Compte-tenu de la largeur spectrale des lasers, nous ne pouvons pas séparer les deux valeurs de J .

Au moment de l'application des deux impulsions laser, le champ électrique pulsé de détection est théoriquement nul (Figure 9). En pratique, il est vraisemblablement faible mais pas rigoureusement nul. L'effet Stark qui en résulte mélange les niveaux et est particulièrement ressenti pour les valeurs élevées de n . Ceci explique l'apparition de séries paires alors que l'on travaille sur jet atomique [54][55].

IV-B-3 Observation des séries paires $nf[9/2]J$, $nf[7/2]J$ et $np[5/2]3$.

Ces niveaux n'ont été observés qu'avec l'expérience utilisant la détection optogalvanique. Nous allons d'abord exposer comment ont été classés ces niveaux puis donner un schéma d'excitation, différent du chemin direct, et qui permette d'expliquer ces résultats.

a : Classification des niveaux.

Considérons les 6 raies très intenses observées par détection optogalvanique.

Le signal n'existe que si le laser 1 est résonnant sur les transitions $1s_5 \rightarrow 2p_2$ ou $1s_5 \rightarrow 2p_3$. Il y a donc passage par les états relais $2p_2$ et $2p_3$.

Cependant, si les énergies de ces niveaux sont calculées comme

précédemment, la série obtenue ne converge pas vers la première limite d'ionisation. Du fait de l'observation de ces raies avec chacun des deux premiers étages possibles, nous supposons qu'une transition est induite des états relais $2p_2$ ou $2p_3$ vers un autre niveau noté x et situé à la distance σ_x en énergie de la première limite d'ionisation. Le laser 2 induit alors les transitions du niveau x vers les niveaux d'une série de Rydberg.

Pour les six raies considérées les nombres d'onde du laser 2 sont :

$$\sigma_1 = 14465{,}35 \text{ cm}^{-1}$$
$$\sigma_2 = 14555{,}28 \text{ cm}^{-1}$$
$$\sigma_3 = 14627{,}82 \text{ cm}^{-1}$$
$$\sigma_4 = 14687{,}17 \text{ cm}^{-1}$$
$$\sigma_5 = 14736{,}33 \text{ cm}^{-1}$$
$$\sigma_6 = 14777{,}51 \text{ cm}^{-1} \quad .$$

Si les trois premières raies appartiennent à une série de Rydberg convergeant vers la première limite, les nombres d'onde σ_x , σ_1 , σ_2 , σ_3 vérifient :

$$\begin{cases} \sigma_x - \sigma_1 = \dfrac{R}{(n^*-1)^2} \\ \sigma_x - \sigma_2 = \dfrac{R}{n^{*2}} \\ \sigma_x - \sigma_3 = \dfrac{R}{(n^*+1)^2} \end{cases}$$

où R est la constante de Rydberg corrigée de l'effet de masse et (n^*-1) , n^* , (n^*+1) les nombres quantiques effectifs associés à ces trois niveaux. La solution de ce système d'équations est

$$n^* = 13{,}99$$
$$\text{et} \qquad \sigma_x = 15115{,}63 \text{ cm}^{-1} \text{ (calcul approché).}$$

L'énergie du niveau x est alors voisine de 97798 cm^{-1} . D'après les résultats de Kaufman et Humphreys [36], le niveau $4d[7/2]^o_4$ est situé à 97797,3497 cm^{-1} du niveau fondamental. Les énergies des niveaux

correspondant aux six raies observées sont obtenues en ajoutant le nombre d'onde σ_i ($i = 1$ à 6) à l'énergie du niveau $4d[7/2]^o_4$.

Ces valeurs sont données dans le Tableau 14. Les défauts quantiques associés à ces niveaux sont très faibles et la série observée est $nf[9/2]J$, les deux composantes de $J = 4$ et 5 n'étant pas séparées.

L'observation des séries paires $nf[7/2]J$, les composantes de $J = 3$ et 4 n'étant pas séparées, et $np[5/2]3$ (Tableaux 15 et 16) est interprétée de la même manière.

b : Schéma d'excitation.

La Figure 19 présente le schéma d'excitation des séries paires nf et np .

La première étape d'excitation conduit aux états relais $5p'[3/2]2$ et $5p'[1/2]1$.

Une désexcitation se produit alors vers le niveau $4d[7/2]^o_4$ situé à 147,88 cm^{-1} du niveau $5p'[3/2]2$ et à 121,86 cm^{-1} du niveau $5p'[1/2]1$. Ce transfert a lieu avec changement de cœur, de parité et avec $\Delta J = +2$ ou $+3$. Il s'agit d'un transfert collisionnel dû à la présence de l'hélium à la pression de 5 Torr mélangé au krypton. A la température de 300 K, l'énergie d'agitation thermique kT est de l'ordre de 200 cm^{-1} et de tels transferts peuvent donc être induits.

Le laser 2 est résonnant sur les transitions $4d[7/2]^o_4 \rightarrow nf$ ou $4d[7/2]^o_4 \rightarrow np$. Il n'y a pas de changement de cœur et la probabilité de transition est alors élevée par rapport au processus direct $2p_{2,3} \rightarrow nd$ [40]. D'autre part, une estimation théorique des probabilités de transition montre que les plus hautes d'entre elles correspondent à des transitions entre états de plus grandes valeurs de K et J [40][56].

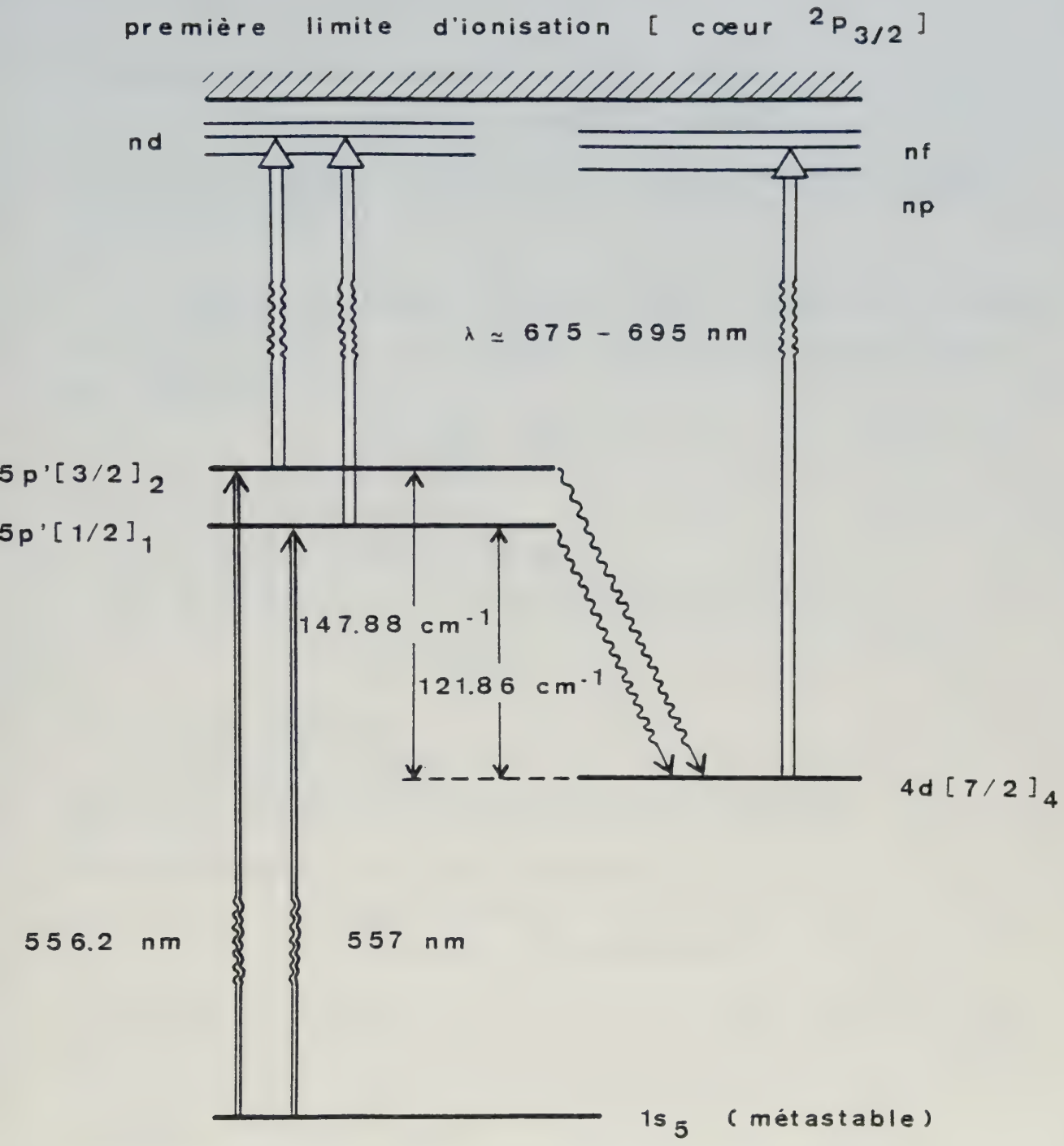


figure 19 : schéma d'excitation des séries paires nf et np avec transfert collisionnel (détection opto-galvanique)

C'est le cas pour les transitions $4d[7/2]^o_4 \rightarrow nf[9/2]5$

et $4d[7/2]^o_4 \rightarrow np[5/2]3$.

Ceci explique pourquoi ces raies sont plus intenses que celles issues du processus direct.

Le transfert collisionnel évoqué ci-dessus est chiffrable en estimant la section efficace σ des collisions krypton-hélium. Elle est donnée par l'expression

$$\sigma = \frac{\Gamma}{N \overline{v_r}} \qquad [57]$$

où Γ est le taux de transfert,

N le nombre d'atomes d'hélium par cm^3

$\overline{v_r}$ la vitesse relative moyenne krypton-hélium avec

$$v_r = \sqrt{\frac{8kT}{\mu \pi}} \qquad [57]$$

où T est la température,

k la constante de Boltzman

et μ la masse réduite du système atomique krypton-hélium.

Pour une température $T = 300$ K , on obtient

$v_r \simeq 1300$ m/s

et $N \simeq 1{,}6 \ 10^{17}$ atomes par cm^3 .

Le transfert est observé bien que les impulsions laser soient très courtes (5 ns) et simultanées. Une partie importante de la population des niveaux 2p est transferrée pendant la durée des impulsions laser. Aussi l'ordre de grandeur du taux de transfert Γ peut être estimé à $\frac{1}{5.10^{-9}}$ s^{-1} .
Nous obtenons alors une section efficace σ voisine de 100 $Å^2$.

Une autre estimation est réalisée en considérant le modèle de sphères dures. Le taux de transfert donné par Bréchignac, Vetter et Berman [58] est alors de $1{,}08 \ 10^8$ s^{-1} et la section efficace σ est voisine de 50 $Å^2$.
Ces deux estimations conduisent à des valeurs du même ordre de grandeur pour la section efficace de collision atomique krypton-hélium.

L'expérience avec la décharge continue dans un mélange de krypton et d'hélium et la détection optogalvanique s'est révélée particulièrement intéressante. L'hélium, utilisé pour stabiliser la décharge, se comporte en fait comme un élément actif induisant des transferts collisionnels et permet ainsi d'observer des niveaux inaccessibles dans le schéma d'excitation direct.

Dans les deux paragraphes suivants, nous allons d'abord comparer les résultats obtenus avec les deux types d'expériences, puis utiliser tous nos résultats spectroscopiques pour redéterminer la première limite d'ionisation.

IV-B-4 Comparaison des résultats obtenus avec les deux types de détection.

Le recouvrement des spectres obtenus par les deux méthodes n'a été effectué que pour quatre raies : 24d[3/2]2 , 25d[3/2]2 , 24d[7/2]3 et 25d[7/2]3 .

Le Tableau 17 compare les énergies de ces niveaux. On constate que les valeurs obtenues par détection optogalvanique sont toujours un peu plus élevées. Pour les composantes nd[3/2]2 , on peut considérer que cet écart n'est pas réellement significatif puisqu'il recouvre la plage d'incertitude. Cependant il le devient pour les composantes nd[7/2]3 .

Il est plus facile de comparer les résultats expérimentaux obtenus avec les deux types de détection en traçant deux graphes de Lu-Fano passant par les points expérimentaux (Figure 20) pour les séries nd[3/2]2 et nd[7/2]3 (cf. Chapitre V). Nous nous sommes limités à la région proche du recouvrement des deux spectres, c'est-à-dire n compris entre 15 et 34. En ordonnée et en abscisse ont été respectivement portés n_1^* [mod 1] et en abscisse n_2^* , n_1^* et n_2^* étant les nombres quantiques

nom du niveau	optogalvanique (cm^{-1})	jet atomique (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
24d[7/2]3	112700,42	112700,33	+0,09
25d[7/2]3	112718,13	112718,06	+0,07
24d[3/2]2	112699,33	112699,27	+0,06
25d[3/2]2	112717,17	112717,14	+0,03

Tableau 17

Comparaison des résultats obtenus avec les deux types d'expérience.

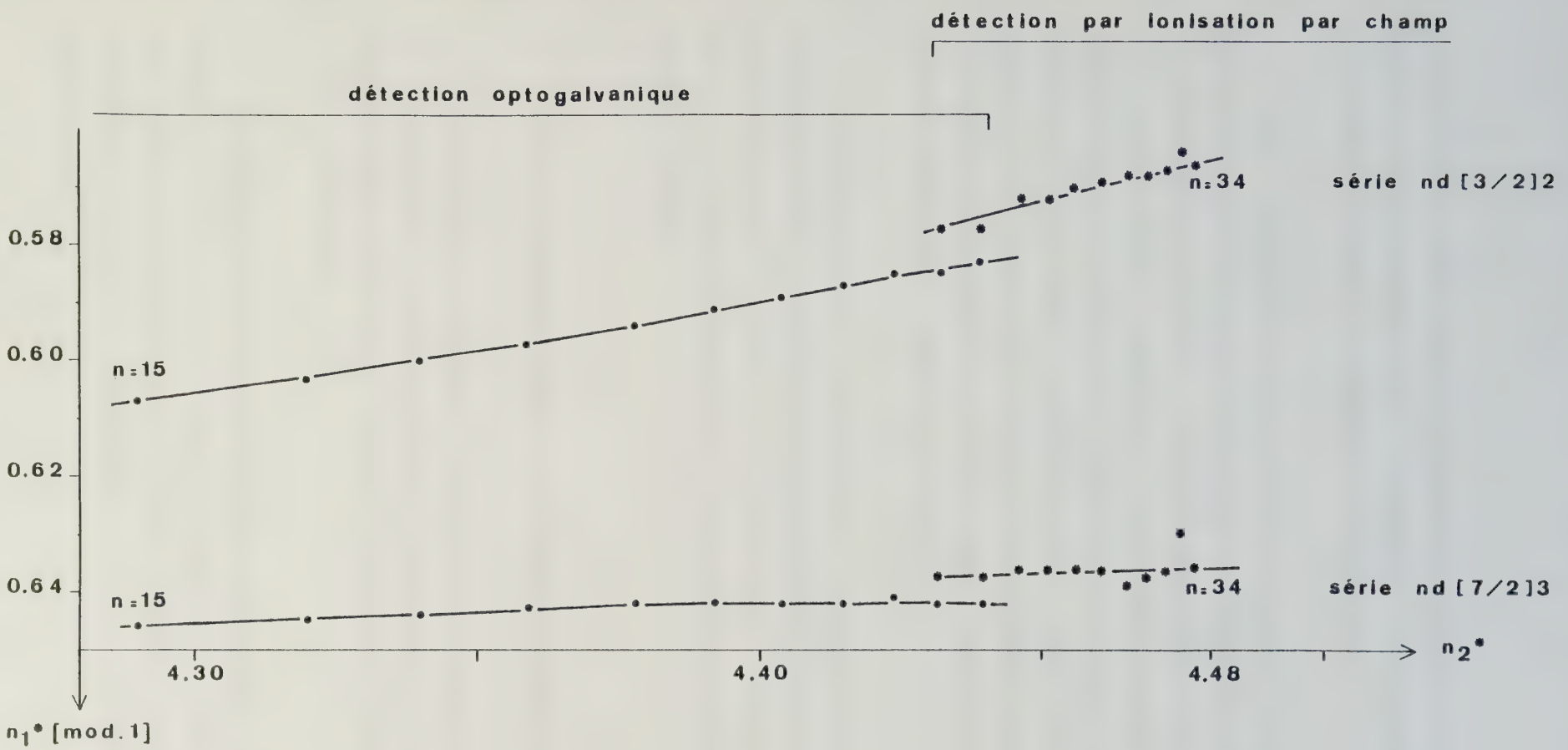


figure 20 : comparaison des résultats obtenus avec les 2 types de détection

(tracé des courbes n_1^* [mod.1] fonction de n_2^*
pour les séries nd [3/2]2 et nd [7/2]3
$15 \leq n \leq 34$)

effectifs de chaque niveau expérimental calculés par rapport à la première et à la seconde limite d'ionisation. Une discontinuité apparaît nettement au niveau du changement de détection.

Deux explications pourraient être fournies à ce phénomène. Il est en effet probable que, dans la cellule à décharge, on ait un champ continu de quelques volts par cm. Ceci peut entraîner un déplacement des raies dû à l'effet Stark. Cependant l'effet Stark entraînerait aussi une dissymétrisation des raies, qui n'a pas été observée. D'autre part, la pression d'hélium dans la cellule est de 5 Torrs. Des déplacements par pression sont induits par collision des atomes de krypton et d'hélium. Si le tels déplacements sont difficilement chiffrables, on suppose qu'ils peuvent être de cet ordre de grandeur [59].

L'expérience avec jet atomique et détection par ionisation par champ électrique semble opérer dans des conditions plus pures. Aussi nous avons donné plus de crédit à ces résultats et les énergies choisies pour n = 24 et 25 sont celles qui ont été obtenues à partir de l'expérience du jet atomique.

IV-B-5 Redétermination de la première limite d'ionisation.

Les résultats concernant les sept séries impaires de $J = 1$, 2 et 3 obtenus avec l'expérience du jet atomique et la détection par ionisation par champ électrique ont été utilisés pour redéterminer la première limite d'ionisation I_1 .

Chacune des séries de Rydberg est caractérisée par son défaut quantique μ_i $(i = 1 \ldots 7)$ supposé constant ici, puisque nous sommes loin dela région de perturbation. Ils sont considérés comme des paramètres à optimiser. La limite d'ionisation I_i est le huitième paramètre de notre calcul.

Les énergies théoriques ont été calculées par la formule :

$$E_{cal} = I_1 - \frac{\mathcal{R}}{(n-\mu)^2}$$

où $\mathcal{R}$ est la constante de Rydberg corrigée de l'effet de masse,

n le nombre quantique principal du niveau considéré,

μ le défaut quantique qui prend l'une des sept valeurs μ_i $(i = 1 \text{ à } 7)$.

Nous disposons des énergies expérimentales E_{ex} , et pouvons donc calculer un écart quadratique moyen (EQM) chiffrant l'écart entre les énergies calculées à partir de valeurs initiales des paramètres et les énergies expérimentales

$$EQM = \left[\frac{\Sigma(E_{cal}-E_{ex})^2}{N - p}\right]^{1/2}$$

où N est le nombre total de niveaux considérés (ici $N = 180$) ,

p est le nombre total de paramètres variables.

Le programme SIMPLEX que nous avons utilisé fournit les valeurs des 8 paramètres en minimisant l'écart quadratique moyen, en particulier la valeur obtenue pour la limite est la suivante :

$$I_1 = 112914{,}468 \text{ cm}^{-1}$$

avec $EQM = 0{,}022 \text{ cm}^{-1}$.

Cet écart quadratique moyen est satisfaisant car il est inférieur à l'erreur estimée sur nos énergies expérimentales et nous sommes en mesure de fournir une nouvelle valeur de la première limite d'ionisation :

$$I_1 = (112914{,}47 \pm 0{,}03) \text{ cm}^{-1} .$$

Cette méthode pourrait être discutée à deux points de vue. D'une part elle ne tient pas compte des variations en énergie des paramètres μ_i , or nous montrerons dans le Chapitre V que cette variation existe. Cependant, l'écart quadratique moyen trouvé est inférieur à l'erreur estimée sur nos mesures et il n'apparaît pas nécessaire ici d'introduire cette variation. D'autre part, les interactions entre séries de même parité

et de même valeur de J convergeant vers l'une ou l'autre des deux limites ne sont pas envisagées ici, alors qu'elles le seront dans l'autre détermination de la valeur de I_1 faite en utilisant le calcul M.Q.D.T. (Chapitre V). Néanmoins, la méthode employée ici a un avantage incontestable et qui lui donne toute sa valeur : la limite I_1 est déterminée en considérant toutes les séries simultanément. Ceci n'est pas réalisé dans le calcul M.Q.D.T. qui sépare les séries de J différents.
La valeur trouvée est en accord avec celles de Moore [35] et de Yoshino et Tanaka [38].

Les nombres quantiques effectifs n_1^* donnés dans les Tableaux 6 à 16 ont été calculés avec cette nouvelle valeur de la première limite d'ionisation.

Conclusion des paragraphes A et B.

Nos résultats sont nombreux et précis, puisque nous avons eu la possibilité d'observer des niveaux de Rydberg jusqu'à des valeurs de n voisines de 60 et ceci à 30 mK près.

Malgré deux désavantages, le fait de ne pouvoir observer des niveaux bas, et le léger effet Stark qui est apparu aux n élevés, l'expérience du jet atomique avec détection par ionisation par champ s'est révélée efficace. Elle a permis de travailler dans les conditions très pures et a fourni des spectres facilement interprétables et très riches en résultats.

Il est peut-être regrettable que la méthode optogalvanique n'ait pas donné plus de résultats sur les séries impaires nd et ns, puisque, finalement, seulement quelques composantes de structure fine ont été observées. Néanmoins, le fait même qu'elle nécessite des conditions de travail moins pures (mélange krypton-hélium) a permis d'observer un processus d'excitation particulièrement intéressant et fournissant de nouveaux résultats.

Tout au long de ce chapitre, nous avons été amenés à citer à plusieurs reprises le calcul M.Q.D.T. qui a été effectué avec tous nos résultats. Il est exposé en détail dans le Chapitre V de ce mémoire, mais, auparavant, la dernière partie de ce chapitre est consacrée aux résultats des mesures de champs critiques d'ionisation.

IV-C Champs critiques d'ionisation.

IV-C-1 Estimation de la précision de nos mesures.

La forme de l'impulsion de champ électrique et la forme du signal ont été décrits dans le Chapitre II (Figure 9). Ce champ électrique est obtenu par l'application d'une tension V sur deux plaques.

Les deux plaques sont distantes de 10 mm, à 0,2 mm près, ce qui donne une erreur relative de 2%.

Une deuxième source d'erreur est l'appréciation du sommet du pic de signal. En effet le signal est large, le champ n'étant pas parfaitement homogène, car la plaque supérieure est constituée d'une grille qui tend à perturber le champ.

Enfin, nous avons choisi de mesurer la tension V pulsée quand le signal est maximal, par comparaison avec une tension V_0 délivrée par une alimentation continue. Les tensions V et V_0 sont envoyées sur les deux voies d'un oscilloscope et l'on procède par une méthode de zéro. Nous avons soigneusement vérifié la calibration des gains des deux voies de l'oscilloscope et l'atténuation des sondes utilisées. L'erreur sur l'appréciation du zéro est réduite en faisant de nombreuses mesures.

Enfin, nous avons toujours opéré avec la même alimentation continue de comparaison, étalonnée au préalable.

Toutes ces erreurs sont difficilement chiffrables et, au total, la précision sur les mesures de champ critique peut être estimée à 4% [41].

IV-C-2 Résultats et interprétation.

Nous avons effectué la mesure des champs critiques des niveaux de la série nd[3/2]2 de n = 23 à 52. Afin d'établir des comparaisons à l'intérieur de structures fines, quelques niveaux de la série nd[7/2]3 ont été étudiés. Enfin quelques résultats sur la série ns[3/2]2 sont donnés.

Le Tableau 18 regroupe ces valeurs. Pour certains niveaux, plusieurs pics, dont un plus intense noté F_c , ont été observés.

Nos résultats sont comparés avec la loi classique en représentant $F_c \cdot 16 \cdot (n^*)^4$ en fonction de n^* sur la Figure 21 pour chacune des trois séries étudiées.

Sur le tableau 18, il apparaît clairement que les champs critiques d'ionisation des niveaux (n+2)s[3/2]2 et nd[3/2]2 sont identiques à notre précision de mesure et que les résultats relatifs à différents niveaux d'une même structure fine ne sont pas séparables. Pour expliquer cela on peut considérer l'évolution de l'atome, initialement dans un état en champ nul, au fur et à mesure que le champ croît.

De nombreuses études des positions des niveaux Stark d'un atome dans un champ électrique donné ont été réalisées tant du point de vue théorique qu'expérimental [13][14][41][55].

n	nd[3/2]2 F_c(V/cm)	nd[7/2]3 F_c(V/cm)	(n+2) s[3/2]2 F_c(V/cm)	f_c(V/cm)	$\frac{\Delta F_c}{F_c}$
23	1514	1511			
24	1256	1255	1243		
25	1051	1052	1049		
26	904		902		
27	778				
28	682				
29	580			595	2,6 %
30	504			523	3,8 %
31	439			464	5,7 %
32	386			406	5,2 %
33	346				
34	306				
35	272			305	
36	240			268	
37	216			194	239
38	198			180	218
39	176				
40	156				
41	143				
42	133				
43	119				
44	109				
45	99				
46	90				
47	79				
48	73				
49	69				
50	64				
51	59,5				
52	55,5				

Tableau 18

Mesures de champs critiques d'ionisation

F_c : pic principal,

f_c : pics secondaires.

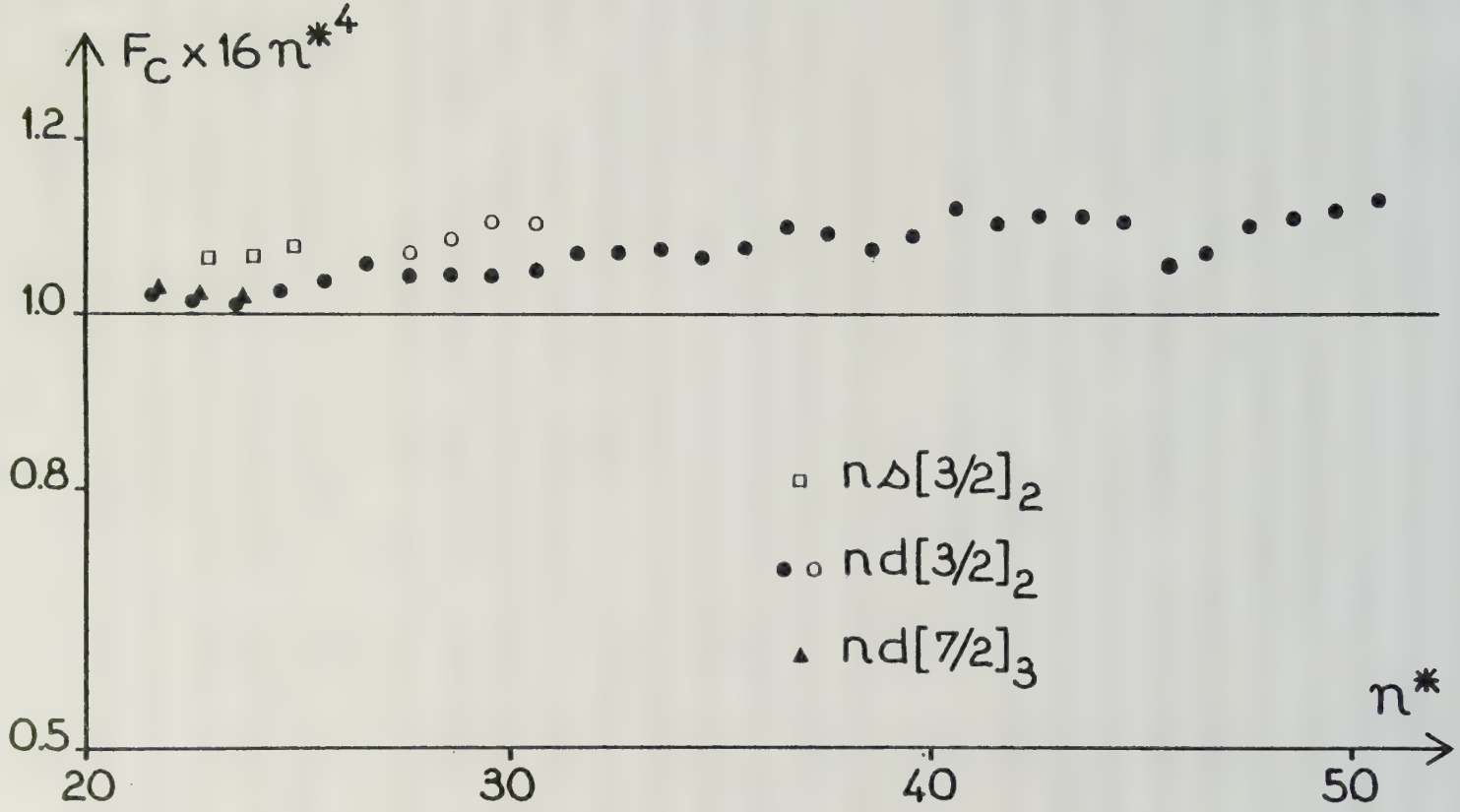


figure 21 : étude des champs critiques d'ionisation : comparaison avec la loi classique en $[n^*]^{-4}$

Quand le champ électrique augmente, les niveaux de l'hydrogène provenant de n différents et ayant le même m_ℓ peuvent se croiser. Ceci n'est plus vrai pour un autre atome, qui doit alors franchir des anticroisements dont l'écart (gap) croît avec le caractère non hydrogénoïde.

Deux cas extrêmes schématisés sur la Fig. 22bis peuvent se présenter. Sur la Figure 22bis-a, les deux niveaux mis en jeu sont faiblement couplés et le gap E_g est faible par rapport à la quantité $\hbar/\Delta t$ où Δt est le temps que met l'atome pour franchir la zone de croisement. Dans ce cas le passage de l'atome est diabatique et il traverse le croisement comme si les niveaux n'étaient pas couplés. Dans le cas contraire ($E_g \gg \hbar/\Delta t$), le franchissement de l'anticroisement par l'atome est adiabatique (Fig. 22bis-b). On peut aussi se trouver dans un cas intermédiaire où le passage n'est ni totalement adiabatique, ni totalement diabatique et l'atome peut se retrouver avec une certaine probabilité sur chacun des deux niveaux d'énergie [41].

Nos observations conduisent à supposer que les différents niveaux évoluent comme indiqué sur la Figure 22. Sur l'axe des ordonnées, est représentée la position des différents niveaux en énergie. Les niveaux nommés n et $(n-1)$ correspondent aux niveaux dégénérés $n\ell$ $(\ell \geqslant 3)$ ayant un faible défaut quantique. Lorsque le champ électrique est appliqué, la dégénérescence est levée et l'on obtient une structure Stark linéaire. Les prolongements adiabatiques des niveaux $(n+3)s$, $(n+1)d$, $(n+2)p$, du niveau le plus bas de la structure Stark n et du niveau le plus haut de la structure Stark $(n-1)$ convergent à une même énergie E_0 . Ces niveaux correspondent alors au même champ critique F_{c_0} [41].

La loi classique $F_c \cdot 16 \cdot n^{*4} = 1$ a été obtenue en considérant l'énergie E de l'atome en champ nul. En fait, le champ critique est lié à l'énergie E_0 (Fig. 22) et ceci explique que l'accord avec la loi classique ne soit pas bon (Fig. 21). Celle-ci prévoit pour les niveaux de n élevés des valeurs de champs critiques plus faibles que celles qui ont été observées.

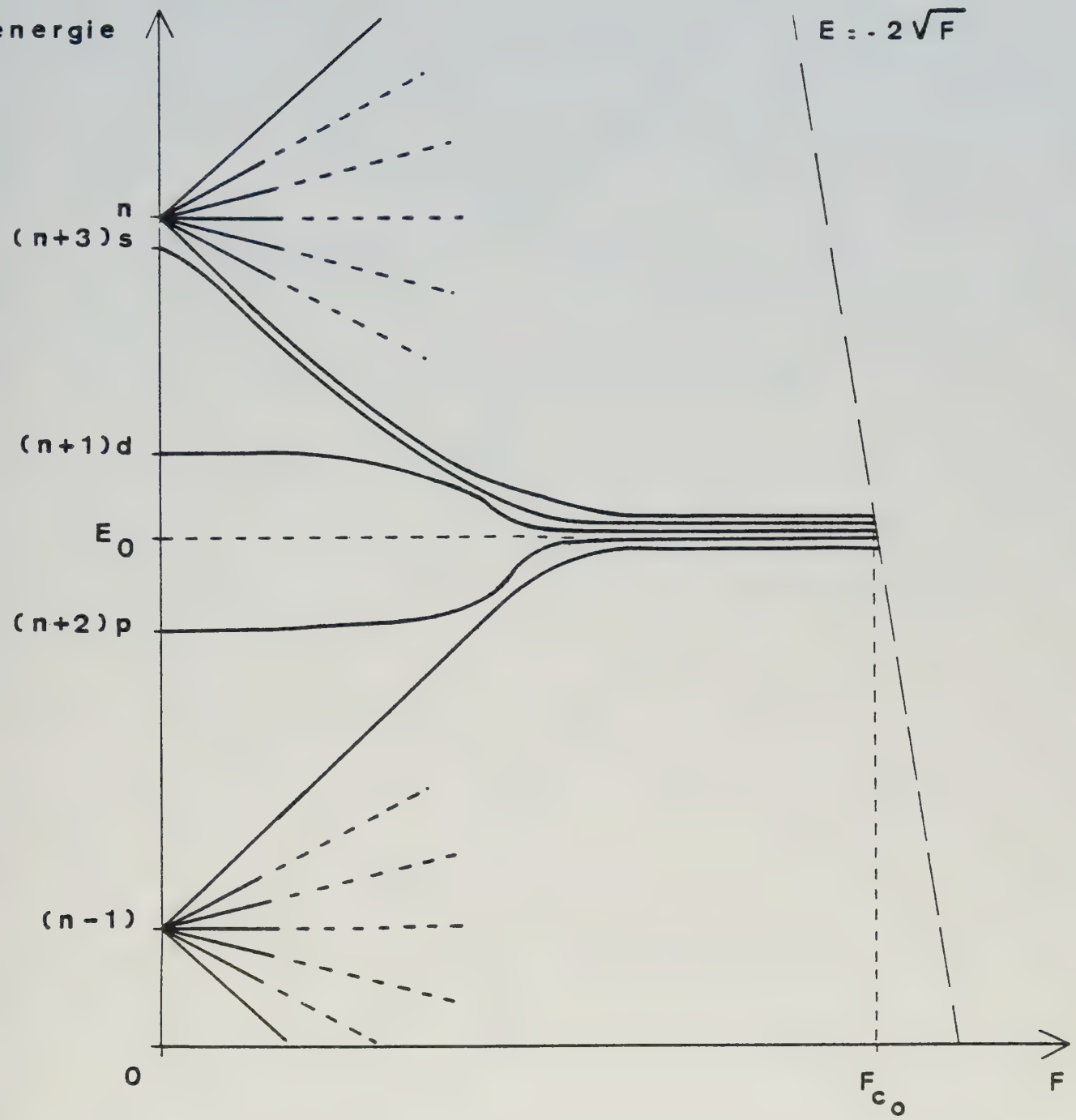
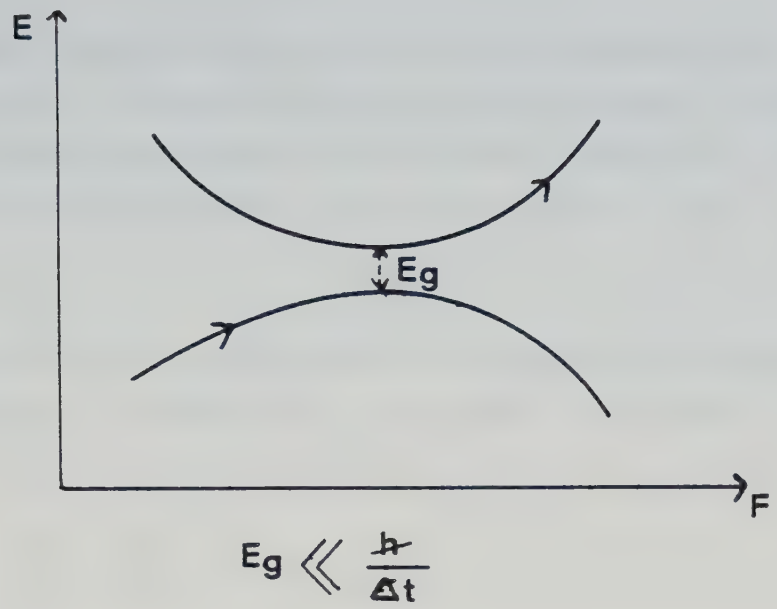
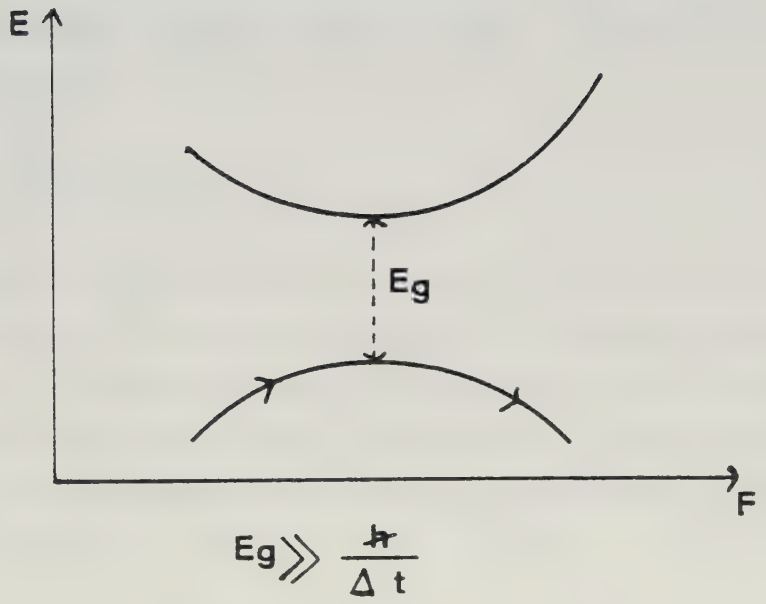


figure 22 : tracé schématique des niveaux d'énergie du krypton dans un champ électrique



$$E_g \ll \frac{\hbar}{\Delta t}$$



$$E_g \gg \frac{\hbar}{\Delta t}$$

Figure 22 bis : franchissement d'un anticroisement

a: de façon diabatique

b: de façon adiabatique

Quand plusieurs champs critiques sont observés pour un même niveau (Tableau 18), le franchissement des anticroisements est probablement partiellement adiabatique et partiellement diabatique. Ce type de raisonnement peut s'appliquer aux niveaux $nd[3/2]2$ avec $n = 29, 30, 31$ et 32.

Une autre explication serait de considérer la dépendance du champ critique avec la valeur de m_ℓ du niveau. La valeur F_c pour $m_\ell=0$ devient $F_c + \Delta F_c$ pour m_ℓ avec

$$\frac{\Delta F_c}{F_c} = \frac{m_\ell}{2n^*} \qquad \text{(Cooke et Gallagher [13])}$$

où n^* est le nombre quantique effectif du niveau.

Pour les niveaux $nd[3/2]2$ $(29 \leqslant n \leqslant 32)$, m_ℓ est au maximum égal à 2 et on obtient :

$$\frac{\Delta F_c}{F_c} \simeq 3{,}5\%$$

Les valeurs de $\frac{\Delta F_c}{F_c}$ obtenues à partir de nos résultats sont données dans le Tableau 18 et sont supérieures à la valeur prévue par Cooke et Gallagher. D'autre part, si nous étions en mesure d'observer des champs critiques différents suivant la valeur de m_ℓ, ce phénomène serait plus visible pour les niveaux plus bas et n'apparaîtrait pas localement comme c'est le cas ici.

Dans le cas des niveaux $nd[3/2]2$ $(34 \leqslant n \leqslant 38)$, une autre interprétation peut être fournie. Le rayonnement du corps noir à la température de 300 K induit des transitions du niveau peuplé par l'excitation optique vers des niveaux de Rydberg voisins situés à plus faible ou à plus haute énergie par l'intermédiaire d'un niveau relais [60][61][62]. Les champs critiques f_c du Tableau 18 correspondent en effet aux champs critiques F_c des niveaux voisins comme les flèches l'indiquent sur le Tableau 18.

Conclusion.

Les interprétations faites dans ce paragraphe sont uniquement qualitatives et le schéma de la Figure 22 n'est pas issu de calculs mais a simplement un but didactique. Néanmoins ces quelques idées permettent de rendre compte des phénomènes observés expérimentalement et relient nos travaux à ceux de Duong et Vialle sur les alcalins [12][41].

CHAPITRE V

Chapitre V

ETUDE THEORIQUE DES ETATS DE RYDBERG

Au terme du dépouillement des enregistrements (Chapitre IV), certaines séries observées jusqu'à des valeurs de n élevées n'ont pas pu être nommées de manière définitive : les séries $nd[1/2]1$ et $nd[3/2]2$ sont très proches l'une de l'autre en énergie (0,73 cm^{-1} pour n=24) et les résultats de Yoshino et Tanaka [38], relatifs à la série $nd[1/2]1$, donnés à 0,2 cm^{-1} près, ne permettent pas de trancher. De même, une série ns a été observée mais, là encore, les résultats connus sont insuffisants pour déterminer si elle appartient au spectre de J=1 ou de J=2 .

Il s'avère que le calcul des nombres quantiques effectifs n_1^* par rapport à la première limite d'ionisation, pour chaque niveau d'une série donnée, n'est pas suffisant pour la classer sans ambiguïté. Ceci provient du fait que les séries sont perturbées et qu'il faut tenir compte de ces perturbations pour relier nos valeurs expérimentales (n élevés) aux résultats antérieurs obtenus dans le domaine d'énergie où apparaissent les perturbations. En effet, dans le cas du krypton, les niveaux les plus profonds ($n \leqslant 7$) des séries correspondant au cœur $^2P_{1/2}$ sont situés sous la première limite d'ionisation (environ 1500 cm^{-1}) et ils perturbent les séries de même moment angulaire J et de même parité correspondant au cœur $^2P_{3/2}$.

La méthode du défaut quantique à plusieurs voies (Multichannel Quantum Defect Theory : M.Q.D.T.) est tout-à-fait adaptée à l'interprétation du spectre du krypton car elle permet l'étude théorique des interactions entre séries de Rydberg.

Cette méthode introduite par Seaton [26][27] a été reformulée par Fano et Lu [28][29]. Les idées de base sont les suivantes : on considère le système atomique constitué d'un cœur ionique et d'un électron qui se déplace dans le potentiel créé par l'ion. Lorsque l'électron est suffisamment éloigné du noyau $(r \geqslant r_0)$ le potentiel est purement coulombien alors que, près du noyau $(r \leqslant r_0)$, l'interaction ion-électron est nettement plus complexe. Les propriétés des séries de Rydberg, en particulier l'espacement régulier entre les niveaux successifs d'une série, sont liées à la nature coulombienne du potentiel à longue portée, tandis que les perturbations des séries dépendent des interactions à courte portée qui s'accompagnent d'échanges d'énergie et de moment angulaire. Une propriété fondamentale des états propres du système ion-électron en interaction à courte portée $(r \leqslant r_0)$ est de ne dépendre que très faiblement du degré d'excitation de l'électron. Dans la partie de l'espace telle que $r \geqslant r_0$, la fonction d'onde d'un niveau excité peut alors être exprimée en termes de fonctions coulombiennes connues analytiquement et de paramètres variant peu en fonction de l'énergie au voisinage du seuil d'ionisation. Ces paramètres qui caractérisent les propriétés de l'électron excité dans la région $r \leqslant r_0$ représentent les conditions de continuité de la fonction d'onde pour $r = r_0$. Les énergies des niveaux discrets sont obtenues en fonction des mêmes paramètres, en tenant aussi compte de la convergence des fonctions d'onde à l'infini.

L'approche collisionnelle de la méthode du défaut quantique à plusieurs voies présentée par Lu et Fano n'est pas limitée à l'étude des séries perturbées ; elle permet en fait un traitement unifié des spectres discrets, autoionisés et continus d'un atome. Les énergies des niveaux discrets mais aussi de nombreuses autres grandeurs telles que les forces d'oscillateur, les positions et les intensités des raies autoionisées

peuvent aussi être exprimées en fonction de trois jeux de paramètres.

Les paramètres M.Q.D.T. peuvent être soit calculés de manière a priori, soit déterminés semi-empiriquement à partir des données expérimentales. Nous avons choisi cette seconde solution.

De plus, quand on se limite à l'étude du spectre discret, on peut réaliser une analyse graphique des niveaux perturbés et perturbateurs. Elle tient compte de la périodicité de Rydberg et permet de plus de visualiser les perturbations.

Cette méthode a été appliquée avec succès à de nombreux éléments atomiques : le xénon [63] et l'argon [64] (spectres impairs de $J=1$), les alcalino-terreux tels que le calcium [65], le baryum [30] , le strontium [66] et l'ytterbium [67].

Bien que ne disposant d'aucun résultat expérimental pour $n \geqslant 12$, Geiger a réalisé un calcul M.Q.D.T. sur le spectre impair $J=1$ du krypton ; cette étude peut donc être reprise maintenant. Yoshino et Tanaka [38] ont observé les niveaux des séries impaires du krypton $nd[3/2]1$, $nd[1/2]1$ et $ns[3/2]1$ jusqu'à des valeurs élevées de n , et ont tracé le graphe de Lu-Fano passant par les points expérimentaux pour le spectre impair $J=1$, interprétant ainsi qualitativement les perturbations.

Nos résultats expérimentaux nous permettent d'envisager l'étude des trois spectres impairs de $J = 1$, 2 et 3 du krypton par la méthode M.Q.D.T. . Dans le paragraphe A , nous rappellerons les définitions et les formules de base de cette théorie, puis nous énoncerons nos résultats dans le paragraphe B .

V-A Rappels théoriques.

V-A-1 Théorie du défaut quantique à une voie (Q.D.T.).

La théorie du défaut quantique à une voie a été introduite par Seaton [26].

On considère un système atomique constitué d'un coeur et d'un électron externe qui se déplace dans le potentiel créé par l'ion. On suppose que le coeur est constitué de couches fermées et qu'il a l'énergie I. C'est le cas des alcalins.

Les niveaux discrets de l'atome, de parité et de moment angulaire donnés forment une série de Rydberg qui converge vers la limite d'ionisation I.

La théorie du défaut quantique introduit la notion de voie : une voie comprend l'ensemble des niveaux discrets appartenant à une série de Rydberg et le continuum adjacent. Par exemple, pour un alcalin, l'ensemble des niveaux $ns\ ^2S_{1/2}$ $(n = ..,6,7,8,..,\infty)$ et $\varepsilon s\ ^2S_{1/2}$ forme une voie (ε est un nombre positif quelconque).

A une distance r, supérieure à une valeur minimale r_0, l'interaction entre l'ion et l'électron est coulombienne. Les interactions non coulombiennes à courte portée sont prises en compte par l'intermédiaire d'un défaut quantique μ.

A tout état stationnaire excité ou ionisé d'énergie E, on associe un nombre quantique effectif ν par la relation :

$$E = I - \frac{R}{\nu^2} \qquad (1)$$

où R est la constante de Rydberg corrigée de l'effet de masse, et I l'énergie de la limite d'ionisation.

Dans le cas d'un état discret, μ et ν sont liés par le relation bien connue :

$$\nu = n - \mu \qquad (E < I) \tag{2}$$

où n est le nombre quantique principal.

Pour r supérieur ou égal à r_0, la fonction d'onde de l'atome pour un état discret $(E < I)$, ou un état du continuum $(E > I)$, peut alors s'exprimer en fonction du paramètre μ et de fonctions coulombiennes f et g, respectivement régulières et irrégulières et d'expressions analytiques connues [26].
Elle s'écrit (Equ. 2-2, réf. [47]) :

$$\Psi = \Phi\,[f(\nu,\ell,r)c - g(\nu,\ell,r)d] \qquad (r \geqslant r_0) \quad . \tag{3}$$

Dans cette expression, Φ représente la fonction d'onde du cœur, la partie angulaire de la fonction d'onde de l'électron excité et le couplage angulaire de ces deux fonctions ; ℓ est le nombre quantique orbital et l'électron. La condition de continuité en $r = r_0$ donne

$$c = \cos \pi\mu$$

$$\text{et} \quad d = \sin \pi\mu$$

d'où : $$\Psi = \Phi\,[f(\nu,\ell,r) \cos \pi\mu - g(\nu,\ell,\sigma) \sin \pi\mu] \qquad (r \geqslant r_0) \quad . \tag{4}$$

Dans le cas d'un état discret, la fonction Ψ tend vers zéro quand r tend vers l'infini. En exprimant cette condition, on trouve

$$\sin \pi[\nu + \mu] = 0$$

ce qui redonne l'équation (2).

La fonction d'onde d'un état du continuum présente un déphasage δ par rapport à une fonction d'onde purement coulombienne :

$$\delta = \pi\mu \qquad (E > I) \quad . \tag{5}$$

L'intérêt d'introduire le paramètre μ vient du fait qu'il est lentement variable avec l'énergie de part et d'autre de la limite d'ionisation.

Le cas simple que nous venons de traiter suppose qu'il existe un seul état ionique et une seule voie. Dans le cas du krypton, il y a deux états ioniques et plusieurs voies en interaction pour chacun des spectres impairs de $J = 1, 2$ et 3.

V-A-2 Théorie du défaut quantique à plusieurs voies.

a) Définitions et formules de base.

On étudie l'interaction de M voies correspondant à N $(N < M)$ limites différentes.

Pour définir une voie il est nécessaire de préciser l'état d'énergie de l'ion et de spécifier les moments angulaires de l'ion et de l'électron ainsi que le couplage ion-électron.

On introduit deux types de voies particuliers :

- les M voies "collisionnelles", repérées par l'indice i, correspondent au système ion-électron dissocié. Ces voies sont caractérisées par le couplage jj ;

- les M voies de "Close-Coupling", repérées par l'indice α, sont les voies propres du complexe ion-électron en interaction non coulombienne à courte portée. Il a été montré que, dans les gaz rares, le couplage de ces voies est proche du couplage L.S. [64].

Les M voies α sont caractérisées par M défauts quantiques μ_α et les voies i et α sont reliées par les éléments de matrice $U_{i\alpha}$ d'une matrice orthogonale. La propriété fondamentale des paramètres μ_α et $U_{i\alpha}$ est qu'ils sont faiblement variables avec l'énergie.

Un autre point fondamental du formalisme de Fano et Lu est qu'il n'y a pas de distinction entre les séries perturbées qui convergent vers la

première limite I_1 et les niveaux perturbateurs qui appartiennent aux séries convergeant vers les autres limites : toutes les voies y sont équivalentes.

A chaque niveau d'énergie on associe M nombres quantiques effectifs par la relation :

$$E = I_i - \frac{R}{\nu_i^2} \qquad i = 1,M \qquad (6)$$

où I_i est l'énergie de l'ion dans la voie de dissociation i .

En fait I_i ne peut prendre que N valeurs différentes et la relation (6) est équivalente à (N-1) équations indépendantes qui définissent une courbe $\mathcal{L}$ dans l'espace des ν_i .

La fonction d'onde d'un état excité pour $r \geqslant r_0$ peut s'exprimer comme une superposition de fonctions d'onde collisionnelles qui dépendent des fonctions coulombiennes f et g (Equ. 2-12, réf. [64])

$$\Psi = \sum_{\alpha=1}^{M} \left[\sum_{i=1}^{M} \Phi_i \, f(\nu_i,\ell,r) \, Ui\alpha \right] A_\alpha \cos \pi\mu_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{M} \left[\sum_{i=1}^{M} \Phi_i \, g(\nu_i,\ell,r) \, Ui\alpha \right] A_\alpha \sin \pi\mu_\alpha \quad . \qquad (7)$$

Les fonctions Φ_i sont analogues à la fonction Φ introduite dans l'équation (3). Les coefficients A_α dépendent des conditions asymptotiques quand r tend vers l'infini. Dans le cas d'un niveau discret, la fonction d'onde reste finie quand r tend vers l'infini, ce qui s'écrit :

$$\sum_{\alpha=1}^{M} Ui\alpha \, A_\alpha \sin \pi(\nu_i + \mu_\alpha) = 0 \qquad (i = 1...M) \quad . \qquad (8)$$

La solution non triviale de ces équations se traduit par la condition :

$$\boxed{\det \left| Ui\alpha \sin \pi \left(\nu_i + \mu_\alpha\right) \right| = 0} \quad . \qquad (9)$$

Cette équation définit une surface $\mathcal{S}$ dans l'espace des ν_i . Les intersections de $\mathcal{L}$ et de $\mathcal{S}$ définissent les positions théoriques des niveaux. Le calcul M.Q.D.T. permet de plus d'obtenir leur fonction d'onde. Dans le cas d'un niveau discret repéré par le nombre quantique principal n , la fonction d'onde Ψ est la superposition des voies collisionnelles avec les poids $Z_i^{(n)}$:

$$Z_i^{(n)} = (-1)^{\ell_i+1} \left[\nu_i^{(n)}\right]^{3/2} \sum_\alpha U_{i\alpha} \cos \pi \left[\nu_i^{(n)} + \mu_\alpha\right] \frac{A_\alpha}{N^{(n)}}$$

$N^{(n)}$ est un coefficient de normalisation dont on trouvera l'expression dans l'article de Lee et Lu de 1973 [64] et on obtient les valeurs des coefficients A_α en résolvant l'équation (8).

b) Graphe de Lu-Fano.

Le krypton ne possède que deux limites d'ionisation. L'analyse graphique est dans ce cas beaucoup plus simple que lorsque $N > 2$. Dans ce paragraphe et dans la suite de ce chapitre, nous limiterons notre exposé au cas de deux limites en notant cependant que si $N > 2$ on peut aussi réaliser des analyses graphiques en considérant des projections sur les plans (ν_i , ν_j) . Dans le cas de deux limites, les équations (6) deviennent :

$$E = I_1 - \frac{R}{\nu_1^2} = I_2 - \frac{R}{\nu_2^2} \quad ,$$

ou encore :

$$\nu_2 = \frac{\nu_1}{\left[1 - \frac{\nu_1^2 (I_1 - I_2)}{R}\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad (10)$$

Cette relation définit la courbe $\mathcal{L}$ dans le plan (ν_1 , ν_2) .

Note : Les nombres quantiques effectifs ν_1 et ν_2 ont été nommés dans les chapitres précédents n_1^* et n_2^* .

D'autre part, la surface $\mathcal{S}$ dont nous rappelons ici l'expression :

$$\det \left| U_{i\alpha} \sin \pi (\nu_i + \mu_\alpha) \right| = 0 \qquad \begin{cases} i = 1,M \\ \alpha = 1,M \end{cases} \tag{9}$$

se réduit à une courbe $\mathcal{C}$ dans le plan (ν_1 , ν_2) .

Tracer le graphe de Lu-Fano consiste à représenter la courbe $\mathcal{C}$ dans le carré de côté 1 $[-\nu_1 (\text{mod } 1) , \nu_2 (\text{mod } 1)]$. En effet, dans l'équation (9) on remarque que, si les paramètres μ_α et $U_{i\alpha}$ sont indépendants de l'énergie, on peut changer chacun des ν_i en $(n - \nu_i)$. La courbe $\mathcal{C}$ est alors parfaitement périodique et on peut restreindre le plan $[-\nu_1 , \nu_2]$ au carré de côté 1 $[-\nu_1 (\text{mod } 1) , \nu_2 (\text{mod } 1)]$. C'est une courbe multi-branche qui met en évidence la périodicité des diverses séries de Rydberg qui convergent vers I_1 ou I_2 .

Imaginons un cas particulier où l'on aurait une seule série convergeant vers I_1 et une seule série convergeant vers I_2 . S'il n'y a aucune interaction entre les deux, la courbe $\mathcal{C}$ (Figure 23a) est composée:

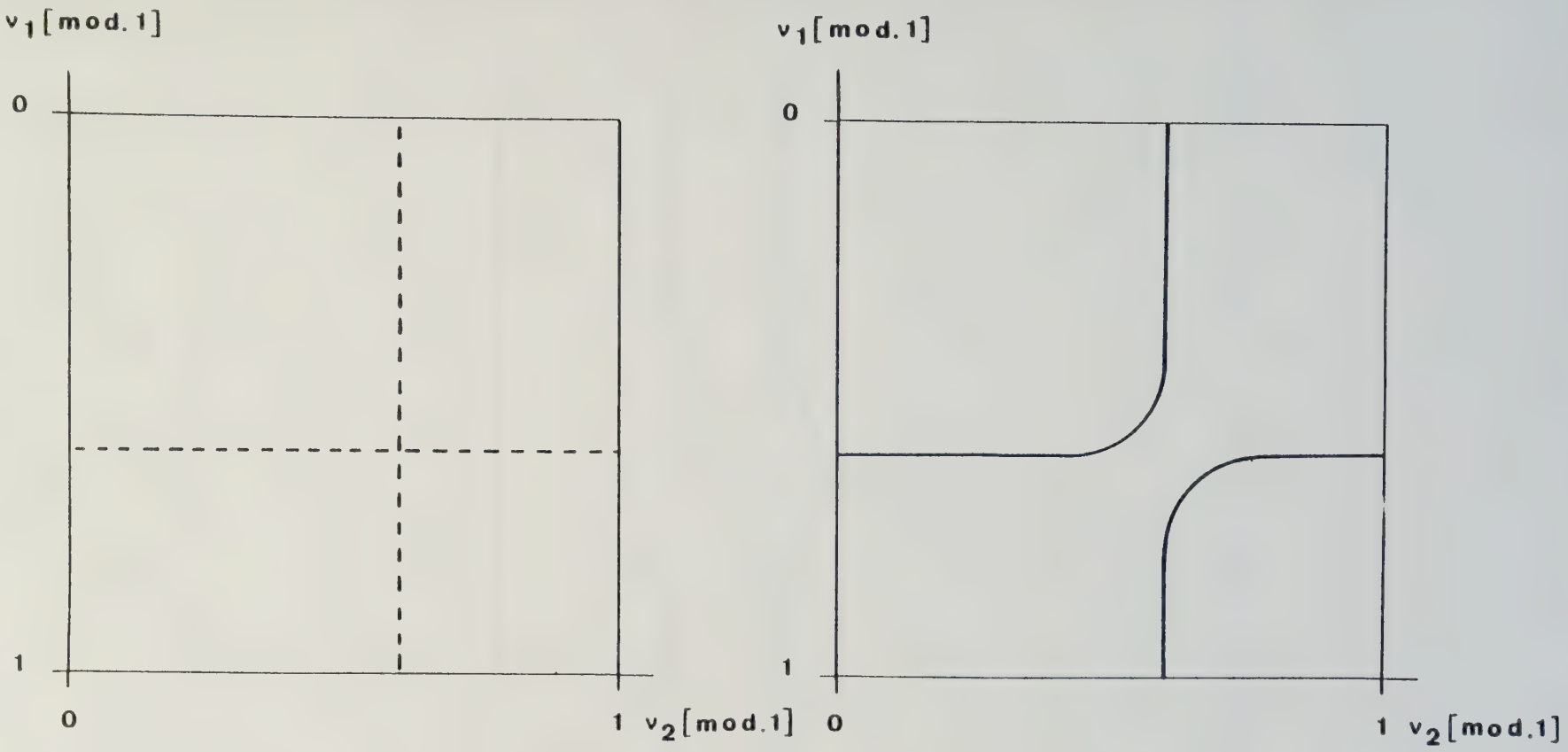
- d'un segment horizontal sur lequel sont alignés les niveaux de la série convergeant vers I_1 ;

- d'un segment vertical sur lequel sont alignés les niveaux de la série convergeant vers I_2 .

S'il y a une interaction, les deux droites s'évitent. Au lieu d'un croisement, on observe un écartement des courbes (Figure 23-b) dont l'importance est fonction de l'interaction.

La Figure 24 présente l'allure du graphe de Lu-Fano dans le cas de deux séries convergeant vers I_1 et une vers I_2 , et la Figure 25, le cas de trois séries convergeant vers I_1 et deux vers I_2 .

A ce niveau de l'exposé, il est intéressant de prendre un exemple concret. Le spectre impair $J=3$ du krypton comprend deux séries $nd[7/2]3$ et $nd[5/2]3$ qui convergent vers la première limite I_1 et qui sont perturbées par les deux niveaux les plus profonds de la série



23 a

23 b

figure 23 : allure de la courbe $\mathscr{C}$ dans le cas d'une série convergeant vers l_1 et d'une série vers l_2

23 a sans interaction

23 b avec interaction

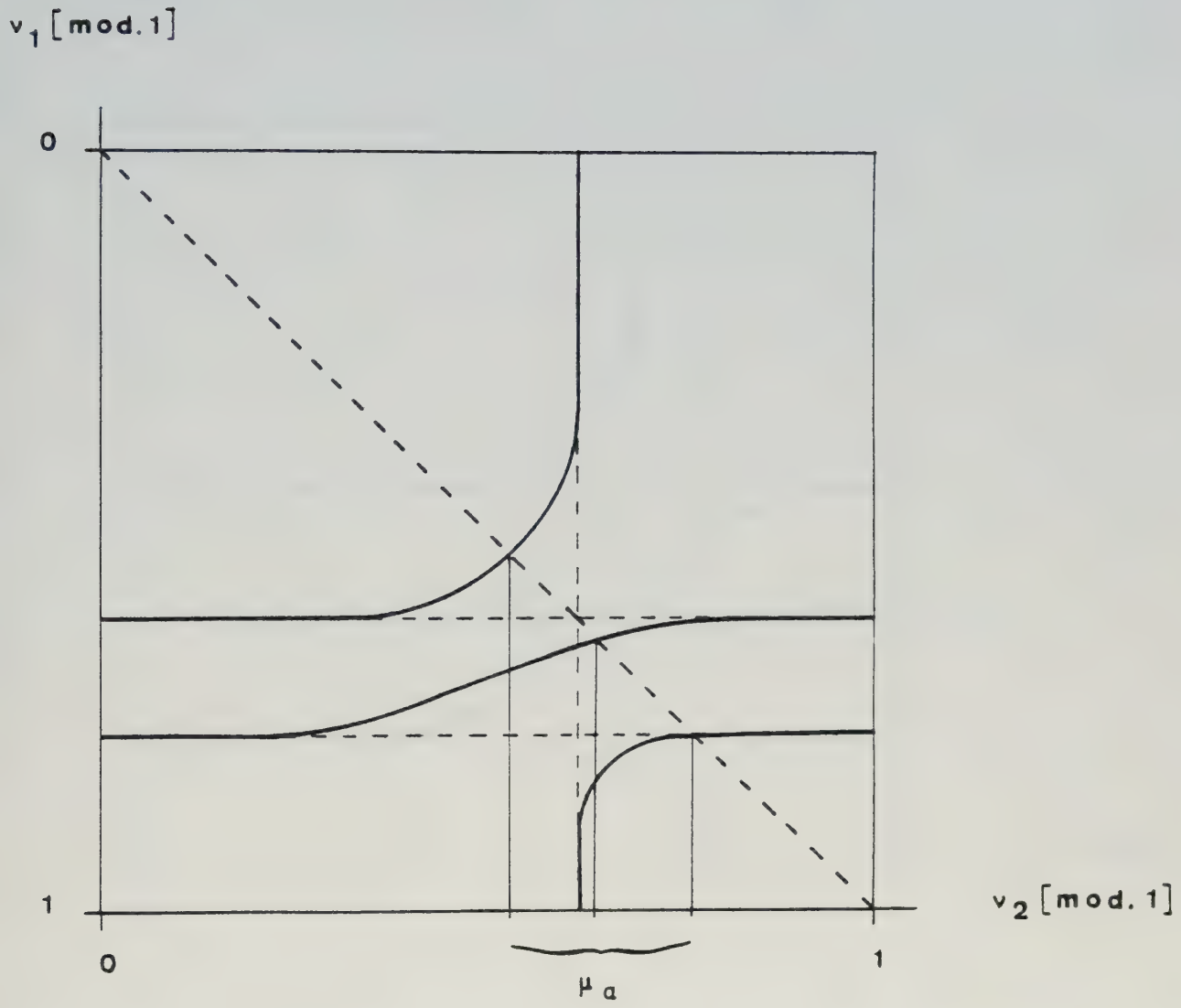


figure 24 : allure de la courbe $\mathscr{C}$:

cas de 2 séries convergeant vers l_1
et 1 série convergeant vers l_2

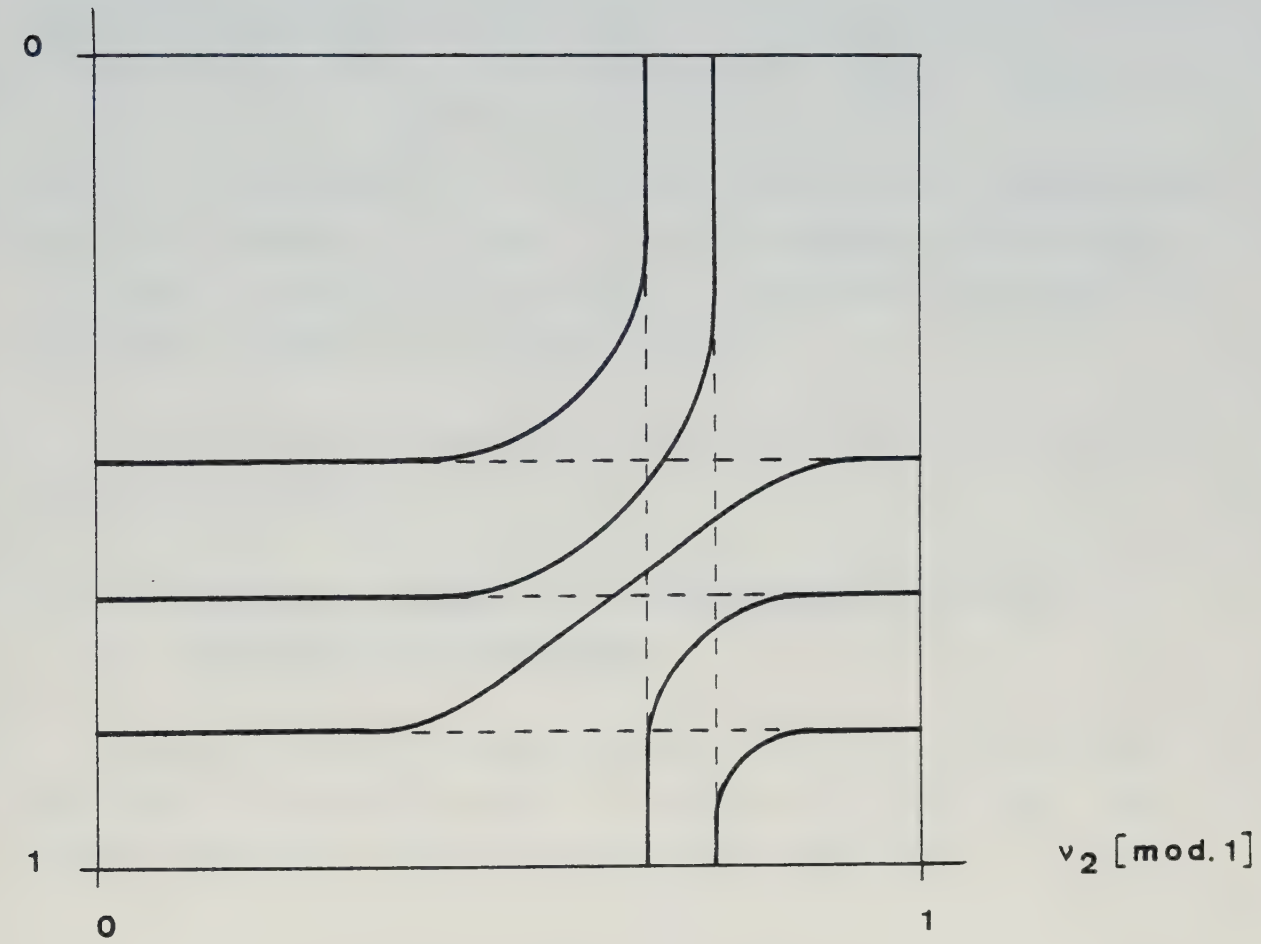


figure 25 : allure de la courbe $\mathscr{C}$:

cas de 3 séries convergeant vers l_1
2 séries convergeant vers l_2

nd'[5/2]3 qui converge vers la deuxième limite I_2 . Cet exemple est donc relativement simple puisqu'il ne met en jeu que trois voies (M=3) . La Figure 26 représente le graphe de Lu-Fano relatif à cet exemple. On y retrouve la courbe $\mathcal{C}$ en trait plein. Elle a l'allure de la Figure 24 mais elle est développée sur les valeurs de ν_2 telles que :

$$2,2 \leqslant \nu_2 \leqslant 4,6 \quad .$$

En effet, les paramètres μ_α sont un peu variables avec l'énergie et les différentes branches de la courbe $\mathcal{C}$ ne se superposent pas exactement si l'on prend les valeurs de ν_2 modulo 1 . Il est alors plus commode de développer le graphe sur les valeurs réelles de ν_2 .

On retrouve aussi la courbe $\mathcal{L}$ sur la Figure 26 : elle y est représentée en pointillés.

c) Réalisation pratique de l'ajustement entre les énergies théoriques et expérimentales.

Le calcul M.Q.D.T. consiste à chercher les valeurs des paramètres qui ajustent au mieux les énergies expérimentales et théoriques. Ceci revient à minimiser l'écart quadratique moyen défini par

$$\text{E.Q.M.} = \sqrt{\frac{\Sigma(E_{th} - E_{exp})^2}{P}}$$

où P est le nombre total de niveaux concernés. Pour cela, on utilise le programme numérique écrit par O. Robaux et M. Aymar (1981).

Les énergies théoriques dépendent des paramètres μ_α et $U_{i\alpha}$, faiblement variables avec l'énergie. Nous négligeons la dépendance en énergie des paramètres $U_{i\alpha}$ et nous ne considérons que celle des défauts quantiques μ_α , représentée par un développement linéaire. Nous introduisons donc M paramètres μ_α^1 tels que :

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + \varepsilon\, \mu_\alpha^1 \quad \text{avec} \quad \varepsilon = \frac{1}{\nu_1^2}$$

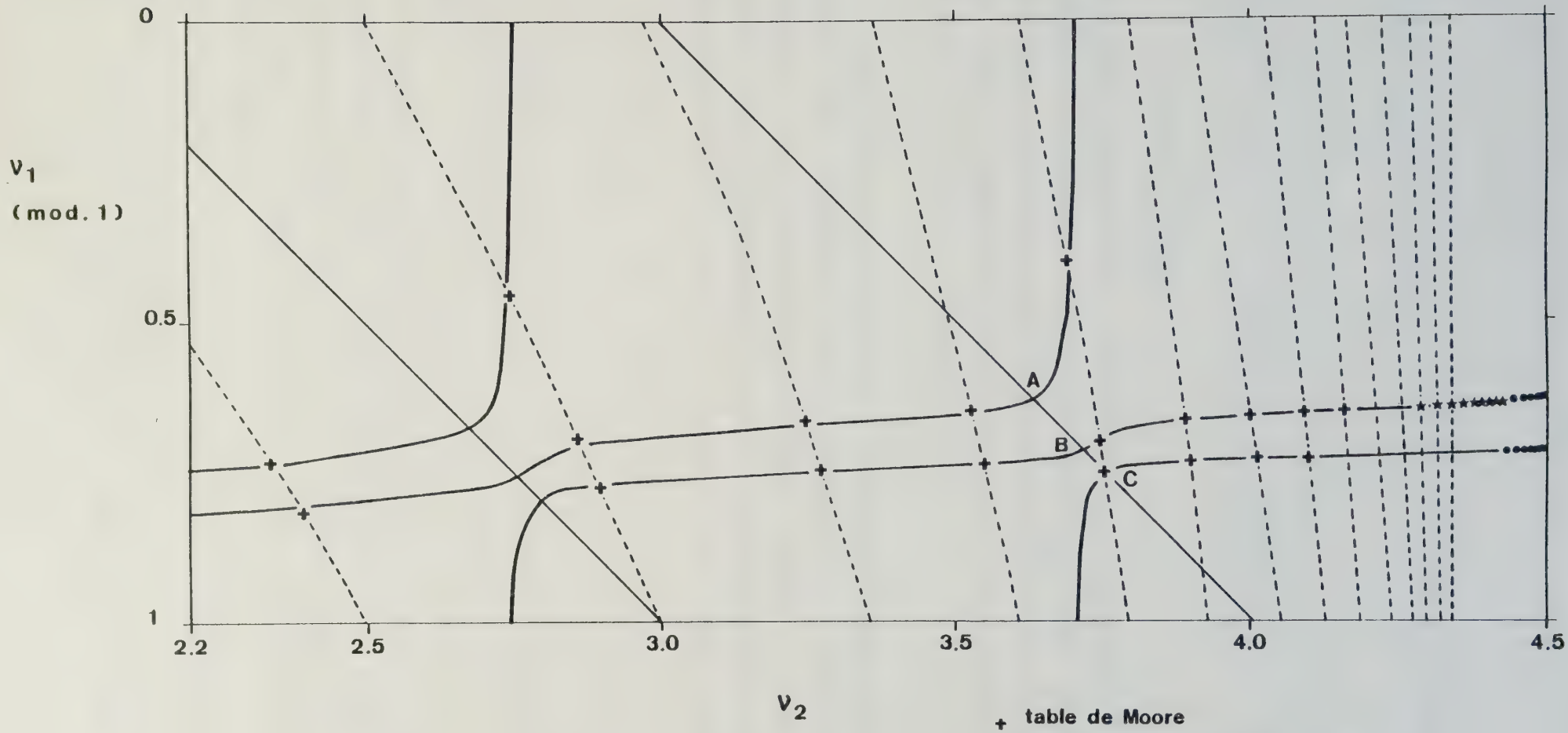


figure 26 : graphe de Lu-Fano (J = 3)

où ε est l'énergie du niveau, comptée positivement par rapport à la première limite d'ionisation I_1 .

La détermination des éléments de matrice $U_{i\alpha}$ est simplifiée en introduisant une base intermédiaire $\bar{\alpha}$ correspondant à des voies de couplage L.S. exact. On écrit alors la matrice $U_{i\alpha}$:

$$U_{i\alpha} = \sum_{\bar{\alpha}} U_{i\bar{\alpha}} V_{\bar{\alpha}\alpha} \quad .$$

La matrice orthogonale $V_{\bar{\alpha}\alpha}$ peut s'exprimer sous la forme d'un produit de $\frac{M(M-1)}{2}$ matrices de rotation d'angles θ_{ij} [64]. Une grande partie de l'interaction entre voies se trouve prise en compte par la matrice $U_{i\bar{\alpha}}$ dont les éléments sont connus puisqu'ils correspondent au passage de la base jj à la base L.S. pure.

Toute minimisation nécessite la connaissance préalable de valeurs initiales des paramètres. Pour les paramètres μ_α , elles peuvent être obtenues à partir d'un tracé approximatif du graphe de Lu-Fano passant par les points expérimentaux. En effet, on remarque qu'une solution particulière de l'équation (9) est obtenue pour certains niveaux :

$$A_\alpha = \delta_{\alpha\alpha'} \qquad \text{si} \qquad \begin{cases} \nu_1 = n - \mu_{\alpha'} \\ \nu_2 = n' - \mu_{\alpha'} \end{cases} .$$

Dans le plan $[-\nu_1(\text{mod } 1) , \nu_2(\text{mod } 1)]$ le niveau considéré se trouve à l'intersection de la courbe $\mathcal{C}$ et de la diagonale de pente (-1) (Figure 24). Les valeurs des paramètres μ_α sont lues sur les axes. Si aucun niveau ne répond à cette condition, il faut faire une interpolation en considérant les deux niveaux les plus proches de la diagonale. On doit ensuite attribuer les M valeurs de défauts quantiques à chacune des voies α de "Close-Coupling". Pour cela, on peut procéder de différentes manières :

i) La valeur de la tangente à la courbe $\mathcal{C}$ au point d'intersection μ_α est :

$$S_\alpha = \frac{\sum_j U_{j\alpha}^2}{\sum_k U_{k\alpha}^2} \qquad \text{(Equ. 4-5, réf. [64])}$$

où j et k désignent les indices des voies collisionnelles correspondant aux énergies respectivement I_2 et I_1 du coeur. On peut calculer les valeurs approximatives des M tangentes à partir de la matrice $U_{i\bar{\alpha}}$ proche de la matrice $U_{i\alpha}$ et les comparer aux valeurs des tangentes lues sur le graphe de Lu-Fano tracé à la main et passant par les points expérimentaux. Ceci permet d'établir la correspondance entre un point d'intersection et une voie α .

ii) Les différences entre les valeurs des défauts quantiques propres dépendent des interactions à courte portée. L'interaction électrostatique interne entre électrons d-d est prépondérante devant l'interaction spin-orbite et l'interaction de mélange s-d . Les voies α sont donc proches des voies $\bar{\alpha}$.

Les voies $\bar{\alpha}$ triplet ont le même défaut quantique quelle que soit la valeur de J . Geiger [68] nous fournit ces valeurs pour $(p^5d)\ ^3P$, $(p^5d)\ ^3D$ et $(p^5s)\ ^3P$ à partir de son étude du spectre impair J=1 (Tableau 19). Le défaut quantique lié au terme $(p^5d)\ ^3F$ est estimé en prenant les valeurs d'énergie des niveaux $nd[7/2]4$ $(n < 8)$ données par Moore [33].

L'énergie électrostatique des niveaux p^5d s'exprime en fonction des intégrales de Slater [69] comme indiqué dans le Tableau 20. On en déduit que les défauts quantiques des voies ^1F et ^1P sont inférieurs aux défauts quantiques des voies ^3F et ^3P respectivement. Les voies ^1D et ^3D ont le même défaut quantique.

Les interactions que nous avons négligées existent en réalité et les voies α sont en fait un peu différentes des voies $\bar{\alpha}$. Néanmoins, la combinaison des deux méthodes i et ii permet d'attribuer correctement chaque défaut quantique à la voie α correspondante.

Nous allons appliquer ces deux techniques au cas simple du spectre impair J=3 du krypton. Il comprend trois voies (M=3). Le numérotage des 3 voies "collisionnelles", définies en couplage jj , est choisi arbitrairement :

a)

$(p^5d)\ ^3P$	0,48
$(p^5d)\ ^3D$	0,258
$(p^5d)\ ^1P$	0,097
$(p^5s)\ ^3P$	0,106
$(p^5s)\ ^1P$	0,062

b) $(p^5d)\ ^3F$ $\mu_\alpha = 0,39$

Tableau 19

Valeurs des paramètres μ_α

a) données par Geiger (étude M.Q.D.T. du spectre impair J=1 du krypton),

b) calculée à partir des énergies des niveaux nd[7/2]4 (n < 8) données par Moore.

$$^3F = - F_0 - 2F_2$$

$$^1F = - F_0 - 2F_2 + 90G_3$$

$$^3D = - F_0 + 7F_2$$

$$^1D = - F_0 + 7F_2$$

$$^3P = - F_0 - 7F_2$$

$$^1P = - F_0 - 7F_2 + 20G_1$$

Tableau 20

Energies électrostatiques des termes

de la configuration p^5d .

$i = 1$ $^2P_{3/2}$ d 5/2

$i = 2$ $^2P_{3/2}$ d 3/2

$i = 3$ $^2P_{1/2}$ d 5/2 (Tableau 21-a).

L'ensemble de voies $\bar{\alpha}$ a trois termes définis en couplage L.S. :

$\bar{\alpha} = 1$ $^3D_3$

$\bar{\alpha} = 2$ $^3F_3$

$\bar{\alpha} = 3$ $^1F_3$ (Tableau 21-b).

L'attribution des numéros 1, 2, 3 à ces 3 termes n'est pas quelconque, mais choisie pour que la matrice $Ui\bar{\alpha}$ ait les plus grands poids sur la diagonale ($Ui\bar{\alpha}$ donnée dans le Tableau 21-c).

Le graphe de Lu-Fano (J=3) de la Figure 26 est en réalité le graphe résultant du calcul. Néanmoins, nous pouvons l'utiliser pour montrer comment employer les deux méthodes i et ii . Sur la Figure 26, nous avons tracé la diagonale de pente (-1) dans le carré de côté 1 correspondant aux valeurs de ν_2 comprises entre 3,0 et 4,0 . Chacune des trois intersections A, B, C fournit une valeur de défaut quantique et une valeur de tangente. Nous comparons ces valeurs aux valeurs théoriques rassemblées dans le Tableau 22-b : les pentes ont été calculées à partir de la matrice $Ui\bar{\alpha}$ du Tableau 21-c, et les valeurs de μ sont déduites du Tableau 19 par continuité. On en déduit l'attribution du Tableau 22-c.

Le cas du spectre impair J=3 est un cas simple car il ne comporte que trois voies. La donnée des pentes des tangentes seules ou des valeurs de μ seules aurait suffi à déterminer entièrement l'attribution des différentes voies. Néanmoins, dans des cas plus compliqués nous avons besoin de toutes les données pour résoudre ce problème.

Il est nettement plus difficile d'obtenir des valeurs initiales des paramètres $Ui\alpha$ ou des angles θ_{ij} . Le fait que les éléments de matrice $Ui\alpha$ soient un peu différents des éléments de matrice $Ui\bar{\alpha}$ se traduit

a)

intersection	μ	pente
A	0,38	0,8
B	0,29	0,5
C	0,25	0,3

b)

voies α		μ	pente
1	$^3D_3$	0,258	0,28
2	$^3F_3$	0,39	0,81
3	$^1F_3$	-	0,50

c)

A	$\longleftrightarrow$ $\alpha=2$
B	$\longleftrightarrow$ $\alpha=3$
C	$\longleftrightarrow$ $\alpha=1$

Tableau 22

Attribution des paramètres μ à chacune des voies α de "Close-Coupling" (J=3)

a) Valeurs lues sur le graphe de Lu-Fano (Figure 26)

b) Valeurs théoriques

c) Conclusion.

par des modifications des pentes des tangentes aux points d'intersection de $\mathcal{C}$ et de la diagonale de pente 1 . Ces écarts sont difficilement visibles sur une courbe simplement tracée à la main. Aussi, en pratique, on débute le calcul avec tous les angles θ_{ij} nuls excepté ceux qui tiennent compte des mélanges entre voies s et d entre mêmes termes (^1P et ^3P par exemple) et que l'on choisit très petits. On introduit ensuite les autres angles, un par un, en cherchant à voir l'impact de chacun. L'optimisation est ensuite réalisée sur les angles θ_{ij} qui ont une valeur significative.

V-B Etude des spectres impairs J = 1, 2, 3 du krypton.

V-B-1 Etapes du calcul M.Q.D.T. .

Le Tableau 23 regroupe les données expérimentales disponibles (nous avons retranché 0,74 cm^{-1} aux valeurs d'énergie de Moore [33] ; cette correction, préconisée par Petersson [34] rend cohérents les résultats de Kaufman et Humphreys [36] et les valeurs d'énergie de Moore [33]).

Au moment où nous avons entrepris le calcul M.Q.D.T., certaines séries, observées pour des valeurs de $n \geqslant 24$, ne sont pas nommées (ce sont les séries marquées d'un astérisque sur le Tableau 23) et notre but est avant tout de les classer définitivement. L'étude de la zone d'énergie où apparaissent les perturbations (valeurs de $n \leqslant 11$) devrait permettre de déterminer les paramètres μ_α et $U_{i\alpha}$ de manière suffisamment précise pour prévoir les énergies des niveaux élevés, donc pour attribuer un nom à chacune des séries observées. Dans un premier temps, nous n'avons utilisé que les valeurs d'énergie des colonnes a et b (Tableau 23) et nous avons réalisé une optimisation des paramètres pour chacun des spectres

niveaux	a	b	c	d	e
nd [1/2]1	4 - 8 , 10 - 11	4 - 9	4 - 29	24 - 35 *	
nd [3/2]1	4 - 9 , 12 - 13	4 - 8	4 - 60	24 - 45	
ns [3/2]1	5 - 12	5 - 10	5 - 33		
nd'[3/2]1	4 - 5	4	4 - 5		
ns'[1/2]1	5 - 7	5	5 - 7		
nd [3/2]2	4 - 11	4 - 8		24 - 65 *	15 - 25
nd [5/2]2	4 - 10	4 - 8		24 - 50	
ns [3/2]2	5 - 12	5 - 10		26 - 63 *	
nd'[3/2]2	4 - 5	4 - 5			
nd'[5/2]2	4 - 5	4 - 5			
nd [7/2]3	4 - 12	4 - 9		24 - 53	15 - 25
nd [5/2]3	4 - 11	4 - 8		24 - 46	
nd'[5/2]3	4 - 5	4 - 5			

Tableau 23

Données expérimentales utilisées

a : Moore

b : Kaufman et Humphreys

c : Yoshino et Tanaka

d : nos résultats (jet atomique)

e : nos résultats (détection optogalvanique).

* séries classées définitivement par le calcul M.Q.D.T. .

J = 1, 2, 3 . Il apparaît cependant que les paramètres présentent une dépendance en énergie importante. Ainsi, pour interpréter correctement les niveaux les plus profonds (4d , 4d' et 6s'), il faudrait vraisemblablement introduire une dépendance linéaire en énergie des paramètres $U_{i\alpha}$ et une dépendance quadratique en énergie des paramètres μ_α . Nous ne l'avons pas fait car cela donnerait trop de paramètres à optimiser et, dans toute la suite, nous excluerons les niveaux les plus profonds de la minimisation. D'autre part, à cause de la grande importance de cette dépendance en énergie, l'ambiguïté concernant la désignation des niveaux élevés n'est pas tout à fait levée.

La deuxième étape consiste à introduire les niveaux élevés, c'est-à-dire les énergies expérimentales des colonnes c, d et e . Nous avons alors fait de multiples essais, cherchant à optimiser les paramètres pour diverses attributions des séries non identifiées et, ceci, sans détruire la représentation de la zone d'interaction, réalisée dans la première étape. Nous avons pu ainsi classer les trois séries de manière définitive et nous sommes alors en mesure de procéder au calcul M.Q.D.T. proprement dit. Il comporte trois étapes :

a) Calcul A : Nous utilisons toutes les données expérimentales, parfaitement identifiées, en excluant les niveaux profonds, pour chacun des trois spectres. L'optimisation des paramètres conduit à des jeux de valeurs des μ_α et $U_{i\alpha}$ très affinées et à des écarts quadratiques moyens que nous présenterons dans les paragraphes suivants.

Cette paramétrisation permet d'obtenir une interprétation globale des spectres de très bonne qualité. Cependant, on peut remarquer que les écarts quadratiques moyens calculés sur les niveaux de valeurs de n supérieures à 24 sont supérieurs à l'incertitude sur nos mesures estimée à 0,03 cm^{-1}. Ces niveaux ont en effet un poids assez faible dans la minimisation, pourtant ce sont eux qui nous intéressent le plus et nous avons cherché à les interpréter le mieux possible. Nous procédons alors au calcul B.

b) Calcul B : La valeur du nombre quantique effectif ν_1 des niveaux très excités est très sensible à la valeur de la première limite d'ionisation I_1 . Jusqu'ici, nous avons utilisé l'énergie de I_1 donnée par Moore en 1970 [55] :

$$I_1 = 112914{,}5 \text{ cm}^{-1}$$

et un moyen d'améliorer nos résultats est de redéterminer cette valeur. Nous effectuons une nouvelle minimisation ne concernant maintenant que les niveaux élevés $(n \geqslant 24)$. Les paramètres $U_{i\alpha}$ et μ_α^1 sont fixés aux valeurs obtenues par le calcul A et seuls les paramètres μ_α^0 ainsi que I_1 sont considérés comme ajustables. La valeur de I_1 est alors redéterminée très finement. Nous obtenons trois valeurs légèrement différentes :

$$I_1\ (J=1) = 112914{,}494 \text{ cm}^{-1}$$
$$I_1\ (J=2) = 112914{,}491 \text{ cm}^{-1}$$
$$I_1\ (J=3) = 112914{,}488 \text{ cm}^{-1}$$

dont la moyenne est :

$$I_1 \text{ moy} = 112914{,}49 \text{ cm}^{-1} \ .$$

Cette valeur est très peu différente de celle trouvée au paragraphe IV-B-5

$$I_1 = 112914{,}47 \text{ cm}^{-1}$$

déterminée en négligeant les perturbations et la dépendance en énergie des défauts quantiques, mais en considérant toutes les séries globalement.

c) Le Calcul C reprend toutes les données expérimentales excepté les niveaux très profonds, la valeur de I_1moy et les paramètres μ_α^0 issus du calcul B et les paramètres $U_{i\alpha}$ et μ_α^1 donnés par le calcul A. Il ne réalise pas de nouvelle minimisation mais fournit simplement les résultats dans ces conditions. Les calculs B et C donnent des écarts quadratiques moyens très voisins et nous ne présentons que les résultats du calcul C.

V-B-2 Etude du spectre impair J=3 du krypton.

a) Optimisation des paramètres.

Cette étude nous a servi d'exemple dans le paragraphe A. Le Tableau 21-a,b,c rappelle les numérotages des voies collisionnelles et de "close-coupling" ainsi que la matrice $U_{i\bar{\alpha}}$.

Le Tableau 24 rassemble les résultats de cette étude. On constate que les paramètres μ_α^0 sont légèrement modifiés par le changement de la limite d'ionisation. D'autre part, on trouve comme prévu la matrice $U_{i\alpha}$ très proche de la matrice $U_{i\bar{\alpha}}$.

L'ensemble des valeurs des paramètres issues du calcul B permet le tracé du graphe de Lu-Fano de la Figure 26. On constate qu'aucun point expérimental, excepté ceux correspondant aux niveaux très profonds, ne s'écarte de façon importante de la courbe $\mathcal{C}$ obtenue. Les écarts quadratiques moyens sont regroupés dans le Tableau 24 : l'analyse M.Q.D.T. limitée aux niveaux de n supérieurs ou égal à 24 a permis d'effectuer un ajustement plus fin pour les niveaux de n élevés sans perdre beaucoup sur la description de l'interaction. L'écart quadratique moyen obtenu pour les niveaux très élevés est très satisfaisant car inférieur à l'erreur de mesure estimée à $0{,}03\ cm^{-1}$.

b) Energies prédites.

Les énergies calculées pour les niveaux n = 13 et 14 de la série nd[7/2]3 et pour les niveaux $12 \leqslant n \leqslant 23$ de la série nd[5/2]3 sont données dans les Tableaux 25 et 26 respectivement. Ces tableaux présentent aussi la comparaison entre les énergies calculées et expérimentales pour des niveaux connus encadrant les niveaux non observés. Ceci fournit une estimation de l'incertitude sur les énergies prédites et il est clair qu'au fur et à mesure que n croît, l'erreur décroît.

Tableau 21

Etude du spectre impair J=3 du krypton :

a) Voies collisionnelles

i	nom (jj)
1	^{2}P3/2 d5/2
2	^{2}P3/2 d3/2
3	^{2}P1/2 d5/2

b) Voies de "Close-Coupling"

$\bar{\alpha}$	nom (LS)
1	$^3D_3$
2	$^3F_3$
3	$^1F_3$

c) Matrice $Ui\bar{\alpha}$ (passage de la base jj à la base LS)

$$Ui\bar{\alpha} = \begin{pmatrix} 0,84327 & 0,14907 & 0,51640 \\ 0,25820 & 0,73030 & -0,63246 \\ -0,47140 & 0,66667 & 0,57735 \end{pmatrix}$$

Ecarts quadratiques moyens

nombre de niveaux	données expérimentales utilisées	E.Q.M. cm^{-1} A	C
78	tous les niveaux sauf 4d[7/2]3 , 4d[5/2]3 et 4d'[5/2]3	1,13	2,94
67	nd ($n \geqslant 10$)	0,43	0,12
53	nd ($n \geqslant 24$)	0,041	0,013

Valeurs des paramètres

paramètres	calcul A	calcul C
μ_1^0	0,260	0,262
μ_2^0	0,397	0,388
μ_3^0	0,303	0,302
μ_1^1	- 0,7	non redéterminés
μ_2^1	- 0,7	
μ_3^1	- 0,7	
Uiα	$\begin{pmatrix} 0,791 & 0,305 & 0,530 \\ 0,116 & 0,777 & -0,619 \\ -0,600 & 0,551 & 0,579 \end{pmatrix}$	non redéterminés

1ère limite (calcul B) : $I_1 = 112914,488\ cm^{-1}$

Tableau 24 : Spectre impair J=3 : résultats.

Nom	Energies expérimentales	Energies calculées (M Q D T) (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
10d[7/2]3	111450,48 •	111449,80	0,68
11d[7/2]3	111736,91 •	111736,46	0,45
12d[7/2]3	111946,96 •	111946,75	0,21
13d[7/2]3		112105,47	
14d[7/2]3		112228,17	
15d[7/2]3	112325,17 *	112324,96	0,21
16d[7/2]3	112402,81 *	112402,64	0,17
17d[7/2]3	112466,10 *	112465,93	0,17
18d[7/2]3	112518,30 *	112518,18	0,12

Tableau 25 : série nd[7/2]3

Energies calculées par la méthode M Q D T .

Comparaison avec les valeurs expérimentales

*Résultats obtenus par détection optogalvanique

• Tables de C. Moore.

$$\Delta E = E_{exp} - E_{calc} .$$

Nom	Energies expérimentales (cm^{-1})	Energies calculées (M Q D T) (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
10d[5/2]3	111474,13 •	111474,43	-0,30
11d[5/2]3	111754,40 •	111754,66	-0,26
12d[5/2]3		111960,52	
13d[5/2]3		112116,12	
14d[5/2]3		112236,57	
15d[5/2]3		112331,71	
16d[5/2]3		112408,14	
17d[5/2]3		112470,48	
18d[5/2]3		112521,98	
19d[5/2]3		112565,01	
20d[5/2]3		112601,34	
21d[5/2]3		112632,29	
22d[5/2]3		112658,86	
23d[5/2]3		112681,86	
24d[5/2]3	112701,87 *	112701,88	-0,01
25d[5/2]3	112719,42 *	112719,43	-0,01
26d[5/2]3	112734,87 *	112734,89	-0,02

Tableau 26 : série nd[5/2]3

Energies calculées par la méthode M Q D T .

Comparaison avec les valeurs expérimentales

* Résultats obtenus par détection par champ

• Tables de C. Moore

$$\Delta E = E_{exp} - E_{calc} .$$

c) Fonctions d'onde.

Le calcul M.Q.D.T. donne le poids Z_i de la fonction d'onde Ψ de chaque niveau sur chacune des voies collisionnelles i . On en déduit les poids $Z_{\bar{\alpha}}$ et $Z_{j\ell}$ de Ψ sur chacune des voies $\bar{\alpha}$ définies en couplage L.S. pur et sur chacune des voies de couplage $j\ell$.

Examinons d'abord la fonction d'onde d'un niveau élevé, situé loin des zones de perturbation. Le Tableau 27 donne les différents poids de la fonction d'onde du niveau $30d[5/2]3$ sur les trois ensembles de voies. Bien que la partie c de ce tableau confirme le caractère $j\ell$ du niveau considéré, on voit qu'il est mieux décrit par le couplage jj . Des résultats très semblables sont obtenus pour tous les niveaux suffisamment excités $(n \geqslant 20)$ du spectre impair $J=3$ du krypton.

Examinons maintenant l'influence des perturbations sur les fonctions d'onde des niveaux. La Figure 27 représente la décomposition de celles-ci pour les niveaux $nd[7/2]3$, sur les voies $j\ell$, au voisinage du perturbateur $5d'[5/2]3$. On constate que l'effet de la perturbation devient négligeable pour $n \geqslant 11$. Par contre, il est fortement ressenti par le niveau $8d[7/2]3$ qui a acquis 8,3% de caractère $d'[5/2]3$ et ne possède plus qu'un très faible pourcentage de caractère $d[5/2]3$ (0,5%) .

Le même type de variation des divers caractères $j\ell$ est observé pour les niveaux $nd[5/2]3$ au voisinage de la perturbation.

V-B-3 Etude du spectre impair J=1 du krypton.

a) Position du problème.

Les séries impaires de $J=1$ du krypton sont au nombre de 5 : les séries $nd[3/2]1$, $nd[1/2]1$ et $ns[3/2]1$ convergeant vers les premières limite sont perturbées par les niveaux les plus bas des séries $nd'[3/2]1$

a)

voies i (jj)	pourcentage
^{2}P3/2 d5/2	92,3
^{2}P3/2 d3/2	7,6
^{2}P1/2 d5/2	0,1

b)

voies $\bar{\alpha}$ (LS)	pourcentage
$^3D_3$	54,3
$^3F_3$	0,3
$^1F_3$	45,4

c)

voies jℓ	pourcentage
nd[5/2]3	70,3
nd[7/2]3	29,6
nd'[5/2]3	0,1

Tableau 27

Décomposition de la fonction d'onde du niveau 30d[5/2]3 sur les 3 ensembles de voies (i, $\bar{\alpha}$ et jℓ).

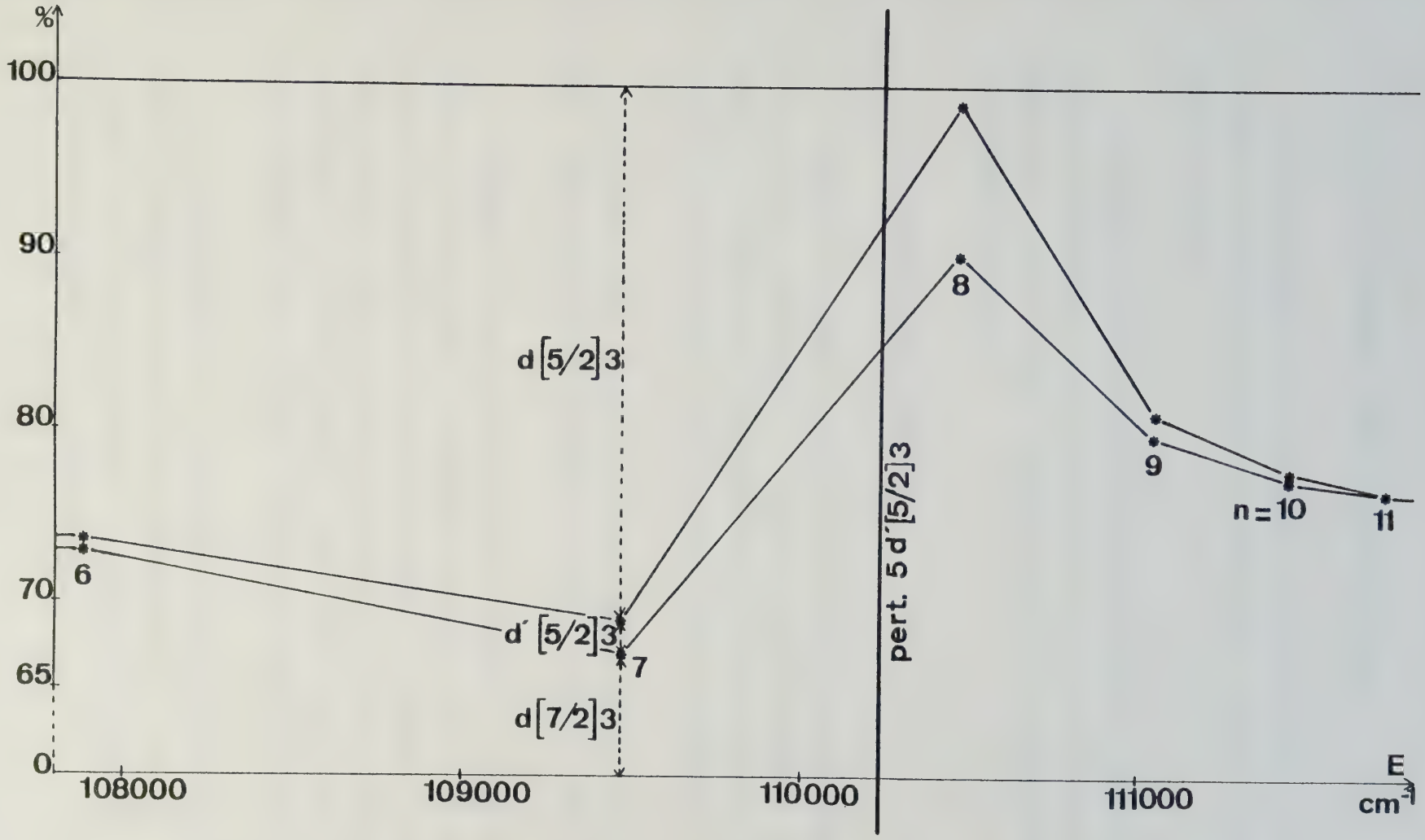


Figure 27 : Etude des fonctions d'onde des niveaux nd[7/2]3 proches du perturbateur 5d'[5/2]3

et $ns'[1/2]1$ convergeant vers la seconde limite.

Pour les valeurs de n élevées, nous avons utilisé nos valeurs expérimentales ou celles de Yoshino et Tanaka [38], à défaut (Tableau 23 , colonnes c et d).

Les numérotages des voies collisionnelles et des voies de "Close-Coupling", donnés dans les Tableaux 28 a et b, ont été choisis de telle manière que la matrice $U_{i\bar{\alpha}}$ (Tableau 28-c) soit la plus proche possible d'une matrice diagonale.

b) Optimisation des paramètres.

Le Tableau 29 résume les résultats de cette étude. Nous retrouvons le fait que les paramètres μ_α^0 sont peu modifiés entre le calcul A et le calcul C. D'autre part, les paramètres μ_α^0 sont en parfait accord avec ceux trouvés par Geiger [68] et rappelés dans le Tableau 19.

La matrice $U_{i\alpha}$ obtenue (Tableau 29) est très voisine de la matrice $U_{i\bar{\alpha}}$. Ceci montre que le mélange des voies s et d est faible.

L'ensemble des valeurs des paramètres permet le tracé du graphe de Lu-Fano de la Figure 28 : on constate qu'aucun point expérimental ne s'écarte de manière importante de la courbe $\mathcal{C}$ obtenue, excepté les niveaux profonds exclus des minimisations dès le départ. On voit aussi que les niveaux de la série $ns[3/2]1$ sont situés sur la même horizontale, ce qui signifie qu'ils sont peu déplacés en énergie par la perturbation.

La redétermination de la première limite d'ionisation a réduit l'écart quadratique moyen sur les niveaux élevés ($n \geqslant 24$, Tableau 29-c). La valeur de I_1 redéterminée par le calcul B (Tableau 29-d) diffère peu de la valeur moyenne $I_1 = 112914{,}49\ cm^{-1}$.

Tableau 28

Etude du spectre impair J=1 du krypton

a) Voies collisionnelles

i	nom (jj)
1	^{2}P3/2 d5/2
2	^{2}P3/2 d3/2
3	^{2}P1/2 d3/2
4	^{2}P3/2 s1/2
5	^{2}P1/2 s1/2

b) Voies de "Close-Coupling"

$\bar{\alpha}$	nom (LS)
1	$(p^5d)\ ^1P_1$
2	$(p^5d)\ ^3P_1$
3	$(p^5d)\ ^3D_1$
4	$(p^5s)\ ^1P_1$
5	$(p^5s)\ ^3P_1$

c) Matrice $Ui\bar{\alpha}$ (passage de la base jj à la base LS)

$$Ui\bar{\alpha} = \begin{pmatrix} 0,77460 & 0,54772 & -0,31623 & 0 & 0 \\ -0,25820 & 0,73030 & 0,63246 & 0 & 0 \\ 0,57735 & -0,40825 & 0,70711 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,81650 & -0,57735 \\ 0 & 0 & 0 & 0,57735 & 0,81650 \end{pmatrix}$$

Tableau 29

Résultats de l'étude du spectre impair J=1 du krypton.

a) paramètres

Paramètres	Calcul A	Calcul C
μ_1^0	0,092	0,094
μ_2^0	0,476	0,472
μ_3^0	0,257	0,257
μ_4^0	0,063	0,063
μ_5^0	0,113	0,113
μ_1^1	0,07	non redéterminés
μ_2^1	- 0,52	
μ_3^1	- 0,82	
μ_4^1	0,10	
μ_5^1	0,24	

b) Matrice $U_{i\alpha}$ (calcul A).

$$U_{i\alpha} = \begin{pmatrix} 0,752 & 0,569 & -0,331 & 0 & 0,024 \\ -0,282 & 0,724 & 0,613 & 0 & 0,140 \\ 0,595 & -0,376 & 0,709 & 0 & 0,036 \\ 0 & 0,059 & 0,060 & 0,816 & -0,571 \\ 0 & -0,084 & -0,085 & 0,577 & 0,808 \end{pmatrix}$$

c) Ecarts quadratiques moyens (J=1) .

nombre de niveaux	données expérimentales utilisées	E.Q.M. (cm^{-1})	
		A	C
104	tous les niveaux sauf 5s, 5s', 4d, 4d'	2,25	3,25
84	tous les niveaux nd et (n+2)s de $n \geqslant 10$	0,19	0,19
34	tous les niveaux nd $n \geqslant 24$	0,027	0,012

d) 1ère limite (calcul B)

$I_1 = 112914,494\ cm^{-1}$

Tableau 29 (suite)

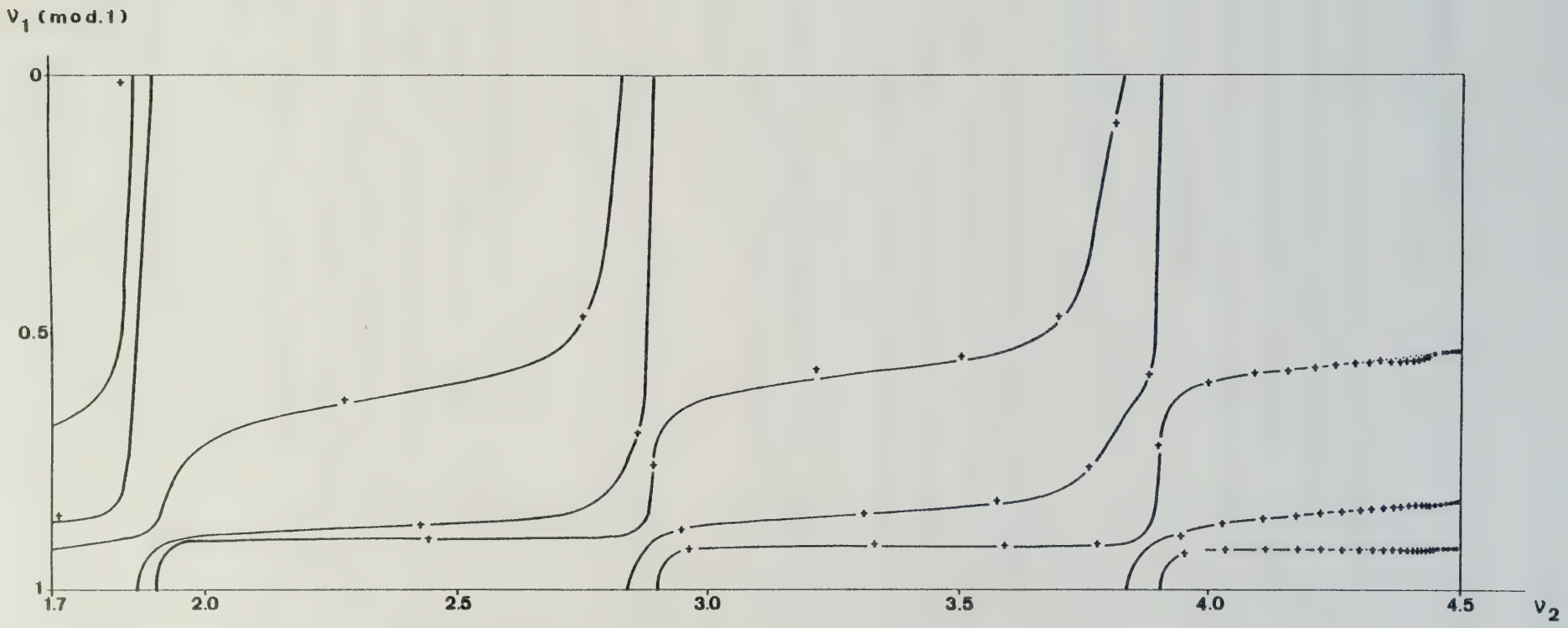


Figure 28 : Graphe de Lu.Fano J=1

+ Moore, Yoshino et Tanaka

• Jet atomique et détection par ionisation par champ

c) Energies prédites.

Contrairement au cas du spectre J=3 du krypton, on connaît ici tous les niveaux expérimentaux jusqu'à des valeurs de n élevées. Les valeurs de Yoshino et Tanaka [38] sont données à 0,2 cm^{-1}, compte-tenu de nos écarts quadratiques moyens, le calcul M.Q.D.T. ne fournit pas de valeurs d'énergie plus précises.

d) Fonctions d'onde.

Examinons d'abord les fonctions d'onde des niveaux de n assez élevés ($n \geqslant 20$), c'est-à-dire loin de la zone de perturbation. Le Tableau 30 présente la décomposition des fonctions d'onde des niveaux 30d[1/2]1 et 29s[3/2]1 suivant les trois ensembles de voies ($i, \bar{\alpha}, j\ell$).

Le caractère $j\ell$ est plus marqué ici que dans le cas des niveaux J=3 (70%) : il est de 80% pour les séries d et très voisin de 100% pour les séries s.

Examinons maintenant les fonctions d'onde des niveaux aux alentours des niveaux perturbateurs 5d'[3/2]1 et 7s'[1/2]1.

La Figure 29 représente les différents caractères $j\ell$ des niveaux de la série ns[3/2]1 situés dans la zone perturbée. On retrouve le caractère s[3/2]1 pratiquement pur excepté pour le niveau 11s[3/2]1, situé à proximité, en énergie, du perturbateur 7s'[1/2]1. L'effet de perturbation sur les fonctions d'onde des niveaux ns est faible. En particulier, la série ns n'est pratiquement pas affectée par les niveaux nd'.

La figure 30 est l'analogue de la Figure 29 pour les niveaux de la série nd[3/2]1. Les caractères s et s' de ces niveaux restent très faibles, par contre on observe un mélange très net des différents caractères d et d' pour les niveaux de n = 8 et 9. Les conclusions

a)

voies i (jj)	% 30d[1/2]1	% 29s[3/2]1
^{2}P3/2 d5/2	35,1	0,3
^{2}P3/2 d3/2	64,4	1,3
^{2}P1/2 d3/2	0,1	0
^{2}P3/2 s1/2	0,4	98,4
^{2}P1/2 s1/2	0	0

b)

voies (LS)	% 30d[1/2]1	% 29s[3/2]1
$(p^5d)\ ^1P_1$	5,7	0,5
$(p^5d)\ ^3P_1$	84,5	0,3
$(p^5d)\ ^3D_1$	9,3	0,8
$(p^5s)\ ^1P_1$	0,3	66,1
$(p^5s)\ ^3P_1$	0,2	32,3

c)

voies	% 30d[1/2]1	% 29s[3/2]1
nd[3/2]1	20,5	1,6
nd[1/2]1	79,0	0
nd'[3/2]1	0	0
ns[3/2]1	0,5	98,4
ns'[1/2]1	0	0

Tableau 30

Décomposition de la fonction d'onde des niveaux 30d[1/2]1 et 29s[3/2]1 sur les 3 ensembles de voies $(i, \bar{\alpha}, j\ell)$.

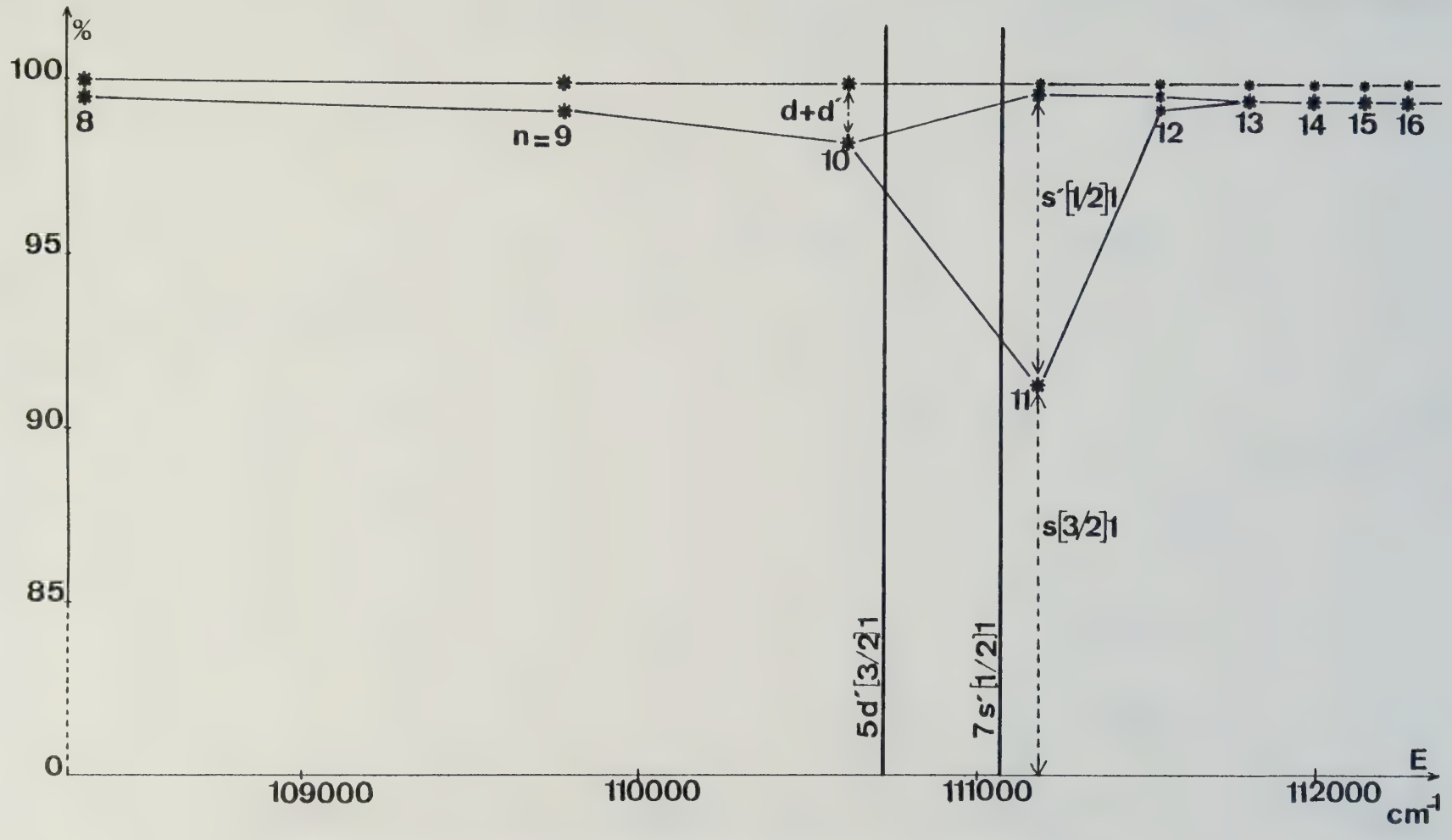


Figure 29 : Etude des fonctions d'onde des niveaux ns [3/2] 1 proches des perturbateurs

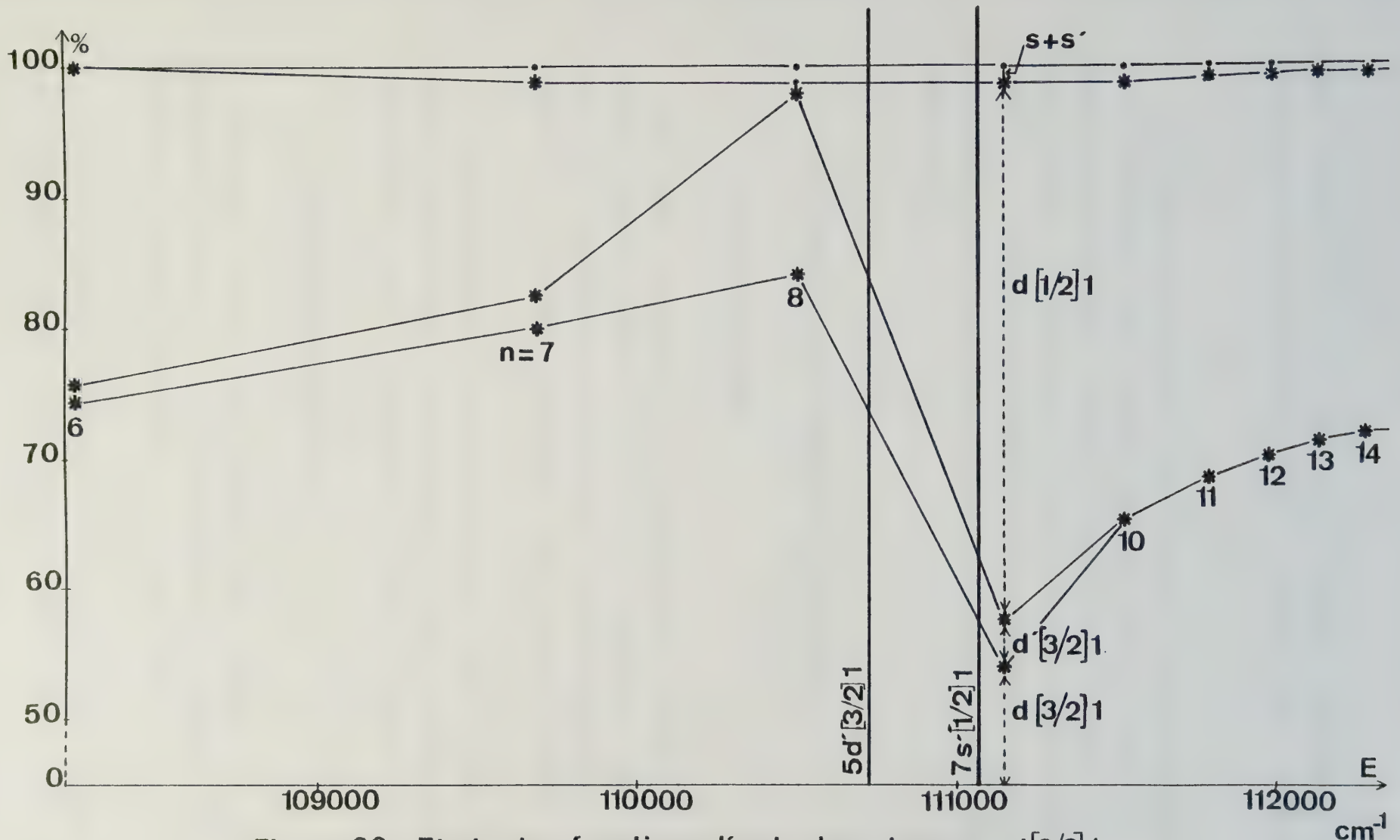


Figure 30 : Etude des fonctions d´onde des niveaux nd[3/2]1 proches des perturbateurs

sont les mêmes pour la série $nd[1/2]1$. Signalons seulement un mélange plus important pour le niveau $9d[1/2]1$ (Tableau 31-c), en particulier avec $7s'$.

La décomposition des fonctions d'onde des niveaux situés aux énergies $E = 111154{,}30\ cm^{-1}$, $E' = 111072{,}50\ cm^{-1}$ et $E'' = 111003{,}06\ cm^{-1}$ est donnée dans les Tableaux 31-a,b,c . Dans la table de Moore [33], le niveau d'énergie E'' est nommé $7s'[1/2]1$ et le niveau d'énergie E' : $9d[1/2]1$. Il apparaît très clairement que nous devons permuter ces désignations l'une pour l'autre, comme le signalaient déjà Kaufman et Humphreys [36].

V-B-4 Etude du spectre impair J=2 du krypton.

a) Position du problème.

Les séries impaires de J=2 du krypton sont au nombre de 5 : les séries $nd[5/2]2$, $nd[3/2]2$ et $nd[3/2]2$, convergeant vers la première limite, sont perturbées par les niveaux les plus bas des séries $nd'[5/2]2$ et $nd'[3/2]2$ convergeant vers la seconde limite.

Le numérotage des 5 voies collisionnelles et des 5 voies de "Close-Coupling" est donné dans le Tableau 32-a,b , ainsi que la matrice $U_{i\bar{\alpha}}$ de passage de la base jj à la base L.S. dans le Tableau 32-c.

b) Optimisation des paramètres.

Les divers résultats sont regroupés dans le Tableau 33. On retrouve le fait que la matrice $U_{i\alpha}$ est très voisine de la matrice $U_{i\bar{\alpha}}$, ce qui montre que le mélange des voies s et d est faible.

Le tracé du graphe de Lu-Fano (Figure 31) et les écarts entre énergies calculées et énergies expérimentales (Tableau 33-c) montre que

a) Décomposition du niveau d'énergie E = 111154,30 cm^{-1}

voies $j\ell$	%
nd[3/2]1	54,2
nd[1/2]1	40,9
nd'[3/2]1	4,9
ns[3/2]1	0
ns'[1/2]1	0

$\Rightarrow$ 9d[3/2]1

b) Décomposition du niveau d'énergie E' = 111072,50 cm^{-1}

voies $j\ell$	%
nd[3/2]1	14,7
nd[1/2]1	16,7
nd'[3/2]1	1,3
ns[3/2]1	7,1
ns'[1/2]1	60,2

$\Rightarrow$ 7s'[1/2]1

c) Décomposition du niveau d'énergie E" = 111003,05 cm^{-1}

voies $j\ell$	%
nd[3/2]1	32,3
nd[1/2]1	31,3
nd'[3/2]1	4,8
ns[3/2]1	3,6
ns'[1/2]1	28,0

$\Rightarrow$ 9d[1/2]1

Tableau 31

Tableau 32

Etude du spectre impair J=2 du krypton

a) Voies collisionnelles

i	nom (jj)
1	^{2}P3/2 d5/2
2	^{2}P3/2 d3/2
3	^{2}P1/2 d3/2
4	^{2}P1/2 d5/2
5	^{2}P3/2 s1/2

b) Voies de "Close-Coupling"

$\bar{\alpha}$	nom (LS)
1	$(p^5d)\ ^3P_2$
2	$(p^5d)\ ^3D_2$
3	$(p^5d)\ ^3F_2$
4	$(p^5d)\ ^1D_2$
5	$(p^5s)\ ^3P_2$

c) Matrice $Ui\bar{\alpha}$ (passage de la base jj à la base LS)

$$Ui\bar{\alpha} = \begin{pmatrix} 0,64807 & 0,27889 & -0,18856 & 0,68313 & 0 \\ 0,28284 & 0,73030 & 0,43205 & -0,44721 & 0 \\ -0,14142 & -0,18257 & 0,86410 & 0,44721 & 0 \\ -0,69282 & 0,59628 & -0,17638 & 0,36515 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Tableau 33

Résultats de l'étude du spectre impair J=2 du krypton

a) Paramètres

Paramètres	Calcul A	Calcul B
μ_1^0	0,468	0,461
μ_2^0	0,260	0,253
μ_3^0	0,398	0,392
μ_4^0	0,270	0,265
μ_5^0	0,101	0,101
μ_1^1	-0,65	non redéterminés
μ_2^1	-0,80	
μ_3^1	-0,95	
μ_4^1	-0,70	
μ_5^1	0,20	

b) Matrice $U_{i\alpha}$ (calcul A).

$$U_{i\alpha} = \begin{pmatrix} 0,737 & 0,307 & -0,139 & 0,579 & -0,089 \\ 0,211 & 0,647 & 0,549 & -0,484 & -0,025 \\ -0,072 & -0,326 & 0,821 & 0,463 & 0,009 \\ -0,626 & 0,617 & -0,073 & 0,465 & 0,075 \\ 0,120 & 0 & 0 & 0 & 0,992 \end{pmatrix}$$

c) Ecarts quadratiques moyens (J=2) .

nombre de niveaux	données expérimentales utilisées	E.Q.M. (cm^{-1})	
		A	C
131	tous les niveaux connus sauf 5s, 4d et 4d'	2,65	5,47
113	nd et (n+2)s pour $n \geqslant 10$	0,23	0,24
100	nd avec $n \geqslant 24$ ns avec $n \geqslant 26$	0,050	0,018

d) 1ère limite (calcul B)

$I_1 = 112914{,}491\ cm^{-1}$

Tableau 33 (suite)

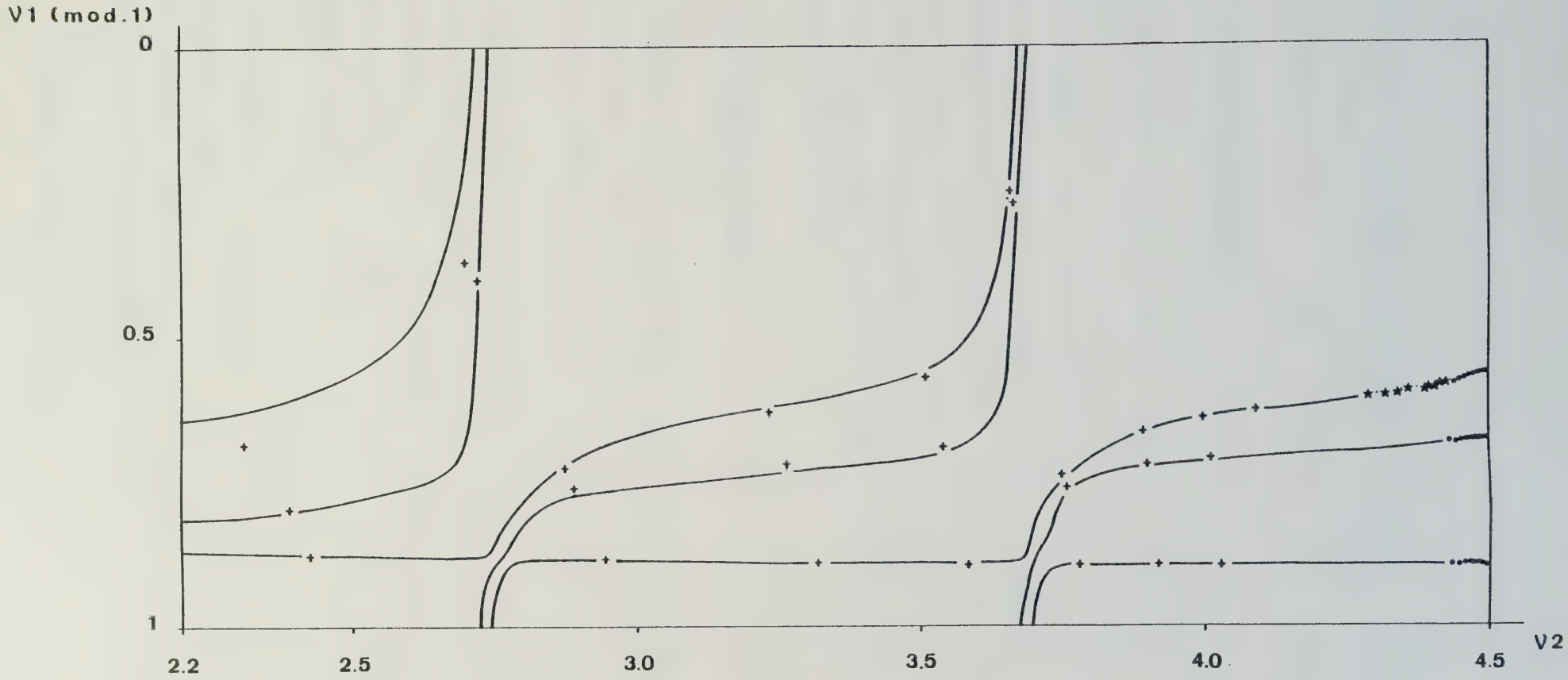


Figure 31 : Graphe de Lu.Fano (J=2)

+ table de Moore
⋆ détection optogalvanique
. jet atomique et détection par ionisation par champ électrique

l'interprétation du spectre est très satisfaisante. On voit, là encore, que les niveaux de la série ns[3/2]2 sont peu déplacés en énergie par la perturbation.

c) Energies prédites.

Les énergies calculées pour les niveaux $12 < n < 14$ de la série nd[3/2]2 , $11 < n < 23$ de la série nd[5/2]2 et $13 < n < 25$ de la série ns[3/2]2 sont donnés dans les tableaux 34, 35 et 36. Ces tableaux présentent aussi la comparaison entre les énergies calculées et expérimentales pour des niveaux connus encadrant les niveaux non observés. Ceci fournit une estimation de l'incertitude sur les énergies prédites. On voit en particulier que l'accord n'est pas très bon pour les niveaux $n = 9$ et 10 de la série nd[5/2]2 , entre les énergies calculées et les énergies de Moore [35].

d) Fonctions d'onde.

Loin des zones de perturbation, les niveaux présentent un caractère $j\ell$ presque pur (96%). Ceci est montré dans le Tableau 37 sur l'exemple des niveaux 30d[3/2]2 , 30d[5/2]2 et 30s[3/2]2 .

L'étude des fonctions d'onde des niveaux ns[3/2]2 , situés près des perturbateurs, confirme le peu d'interaction entre cette série et les niveaux 5d'[3/2]2 et 5d'[5/2]2 , déjà mis en évidence par le graphe de Lu-Fano. Le niveau 9s[3/2]2 est le plus affecté et il a un caractère s[3/2]2 de 97%.

L'influence des perturbateurs sur les séries nd est beaucoup plus grande. Ainsi le niveau 8d[5/2]2 est repoussé en-dessous du niveau 8d[3/2]2 comme le montre le Tableau 38. Ceci est conforme à la table de Moore [35] mais pouvait paraître étonnant au premier abord.

Le mélange important des divers caractères d et d' au voisinage

Nom	Energies expérimentales (cm^{-1})	Energies calculées (M Q D T) (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
10d[3/2]2	111445,44 •	111444,65	0,79
11d[3/2]2	111731,19 •	111730,67	0,52
12d[3/2]2		111941,43	
13d[3/2]2		112100,82	
14d[3/2]2		112224,16	
15d[3/2]2	112321,75 *	112321,51	0,24
16d[3/2]2	112399,87 *	112399,67	0,20
17d[3/2]2	112463,54 *	112463,36	0,18
18d[3/2]2	112516,08 *	112515,94	0,14

Tableau 34 : série nd[3/2]2

Energies calculées par la méthode M Q D T

Comparaison avec les valeurs expérimentales

* Résultats obtenus par détection optogalvanique

• Tables de C. Moore

$$\Delta E = E_{exp} - E_{calc}.$$

Nom	Energies expérimentales (cm^{-1})	Energies calculées (M Q D T) (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
9d[5/2]2	111071,50 •	111075,74	-4,24
10d[5/2]2	111467,40 •	111469,82	-2,42
11D[5/2]2		111750,53	
12d[5/2]2		111957,02	
13d[5/2]2		112113,18	
14d[5/2]2		112234,10	
15d[5/2]2		112329,61	
16d[5/2]2		112406,36	
17d[5/2]2		112468,94	
18d[5/2]2		112520,65	
19d[5/2]2		112563,86	
20d[5/2]2		112600,33	
21d[5/2]2		112631,40	
22d[5/2]2		112658,08	
23d[5/2]2		112681,16	
24d[5/2]2	112701,26 *	112701,26	0,00
25d[5/2]2	112718,86 *	112718,87	-0,01
26d[5/2]2	112734,39 *	112734,39	0,00

Tableau 35 : série nd[5/2]2

Energies calculées par la méthode M Q D T

Comparaison avec les valeurs expérimentales

* Résultats obtenus par détection par champ

• Tables de C. Moore

$$\Delta E = E_{exp} - E_{calc}$$

Nom	Energies expérimentales (cm^{-1})	Energies calculées (M Q D T) (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
11s[3/2]2	111154,45 •	111154,05	0,40
12s[3/2]2	111527,88 •	111527,72	0,16
13s[3/2]2		111793,90	
14s[3/2]2		111990,19	
15s[3/2]2		112139,08	
16s[3/2]2		112254,68	
17s[3/2]2		112346,23	
18s[3/2]2		112419,97	
19s[3/2]2		112480,24	
20s[3/2]2		112530,12	
21s[3/2]2		112571,87	
22s[3/2]2		112607,18	
23s[3/2]2		112637,29	
24s[3/2]2		112663,19	
25s[3/2]2		112685,62	
26s[3/2]2	112705,17 *	112705,17	0,00
27s[3/2]2	112722,33 *	112722,32	0,01
28s[3/2]2	112737,44 *	112737,45	-0,01

Tableau 36 : série ns[3/2]2

Energies calculées par la méthode M Q D T

Comparaison avec les valeurs expérimentales

* Résultats obtenus par détection par champ

• Tables de C. Moore

$$\Delta E = E_{exp} - E_{th} .$$

a)

voies i (jj)	%	30d[3/2]2	%	30d[5/2]2	%	30s[3/2]2
^{2}P3/2 d5/2		90,6		7,5		1,8
^{2}P3/2 d3/2		7,3		92,5		0,2
^{2}P1/2 d3/2		0		0		0
^{2}P1/2 d5/2		0,1		0		0
^{2}P3/2 s1/2		2,0		0		98,0

b)

voies $\bar{\alpha}$ (LS)	%	30d[3/2]2	%	30d[5/2]2	%	30s[3/2]2
$(p^5d)\ ^3P_2$		51,4		0,9		0,9
$(p^5d)\ ^3D_2$		19,7		39,9		0,5
$(p^5d)\ ^3F_2$		0,3		20,1		0
$(p^5d)\ ^1D_2$		26,6		39,1		0,6
$(p^5s)\ ^3P_2$		2,0		0		98,0

c)

voies jℓ	%	30d[3/2]2	%	30d[5/2]2	%	30s[3/2]2
nd[5/2]2		1,7		98,1		0
nd[3/2]2		96,2		1,8		1,9
nd'[5/2]2		0		0,1		0
nd'[3/2]2		0,1		0		0
ns[3/2]2		2,0		0		98,1

Tableau 37

Décomposition de la fonction d'onde des niveaux 30d[3/2]2 , 30d[5/2]2 et 30s[3/2]2 sur les 3 ensembles de voies (i , $\bar{\alpha}$, jℓ).

Tableau 38-a

Décomposition du niveau d'énergie E = 110496,78 cm^{-1}

$j\ell$	%
nd[5/2]2	64,0
nd[3/2]2	23,9
nd'[5/2]2	2,7
nd'[3/2]2	9,4
ns[3/2]2	0

$\Rightarrow$ 8d[5/2]2

Tableau 38-b

Décomposition du niveau d'énergie E' = 110512,89 cm^{-1}

$j\ell$	%
nd[5/2]2	28,0
nd[3/2]2	54,8
nd'[5/2]2	6,0
nd'[3/2]2	11,2
ns[3/2]2	0

$\Rightarrow$ 8d[3/2]2

des perturbateurs est aussi très visible sur la Figure 32. L'effet de perturbation est de plus très localisé puisqu'il n'affecte pratiquement que le niveau n=8 .

Les conclusions sont absolument identiques pour les niveaux de la série nd[3/2]2

V-B-5 Comparaison des défauts quantiques μ_α^0 obtenus pour les trois spectres impairs J = 1,2,3 du krypton.

Les valeurs des paramètres μ_α^0 déterminées dans les calculs C des trois études M.Q.D.T. sont portées sur la Figure 33 en fonction des valeurs de J . La valeur indiquée pour $(p^5d)\ ^3F_4$ est celle du Tableau 19.

Nous retrouvons sur cette figure un certain nombre de propriétés que nous avons déjà énoncées dans le paragraphe A : Pour un triplet donné, la valeur de μ_α^0 est pratiquement indépendante de la valeur de J ; Les voies ^1F et ^1P correspondent à des valeurs de μ_α^0 inférieures à celles des voies ^3F et ^3P ; Les voies ^1D et ^3D ont sensiblement le même défaut quantique. Ceci montre que l'interaction à courte portée prédominante est coulombienne, l'interaction de spin-orbite et l'interaction de mélange électrostatique s et d étant très faibles.

La Figure 33 permet de prévoir les valeurs des paramètres μ_α^0 des voies de "Close-Coupling" $(p^5d)\ ^3P_0$ et $(p^5s)\ ^3P_0$ pour l'étude M.Q.D.T. du spectre impair J=0 du krypton. Cette étude a été réalisée par M. Aymar et O. Robaux, et les valeurs obtenues sont en accord avec celles lues sur la Figure 33.

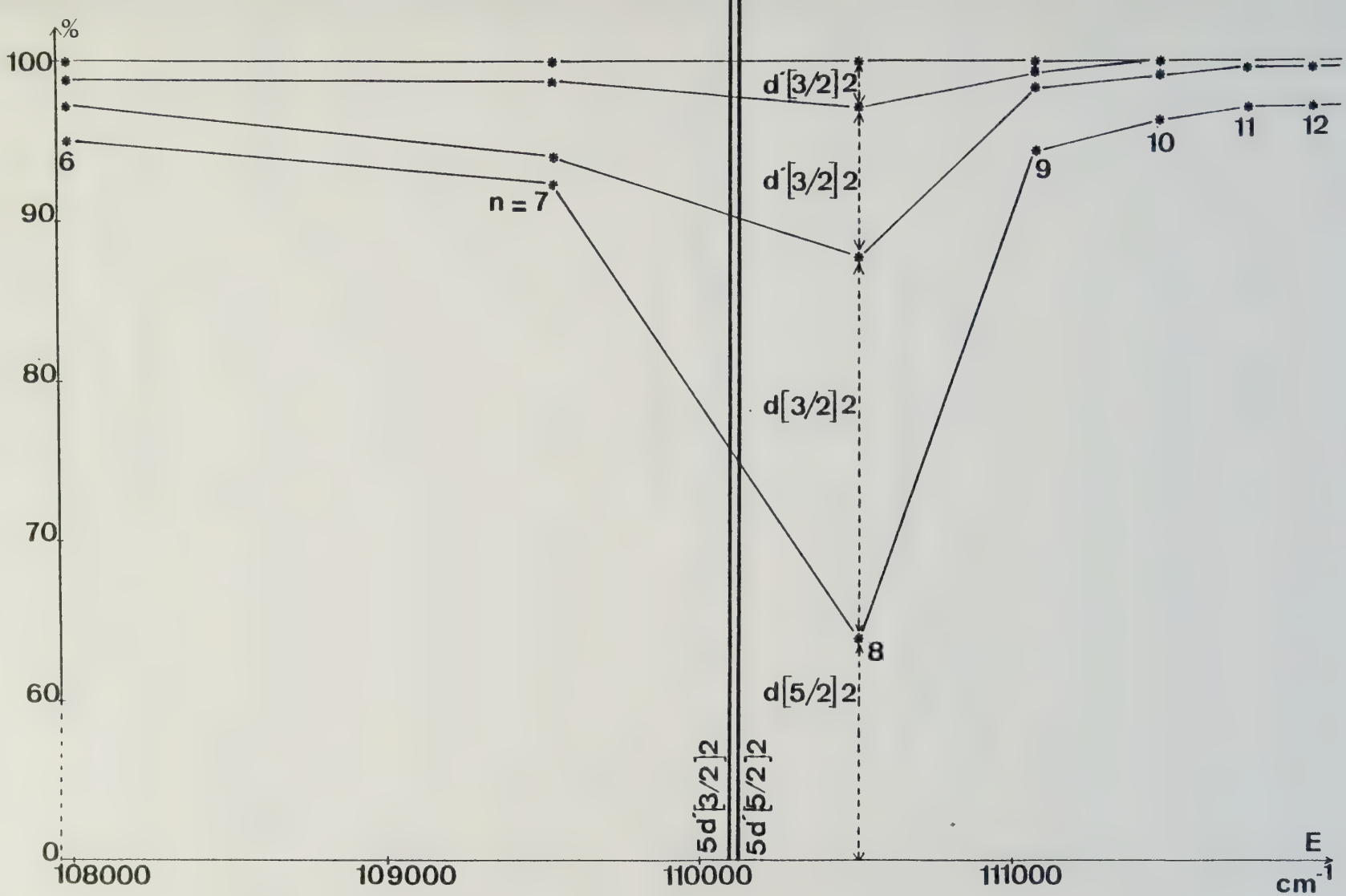


Figure 32 : Etude des fonctions d'onde des niveaux nd[5/2]2 proches des perturbateurs

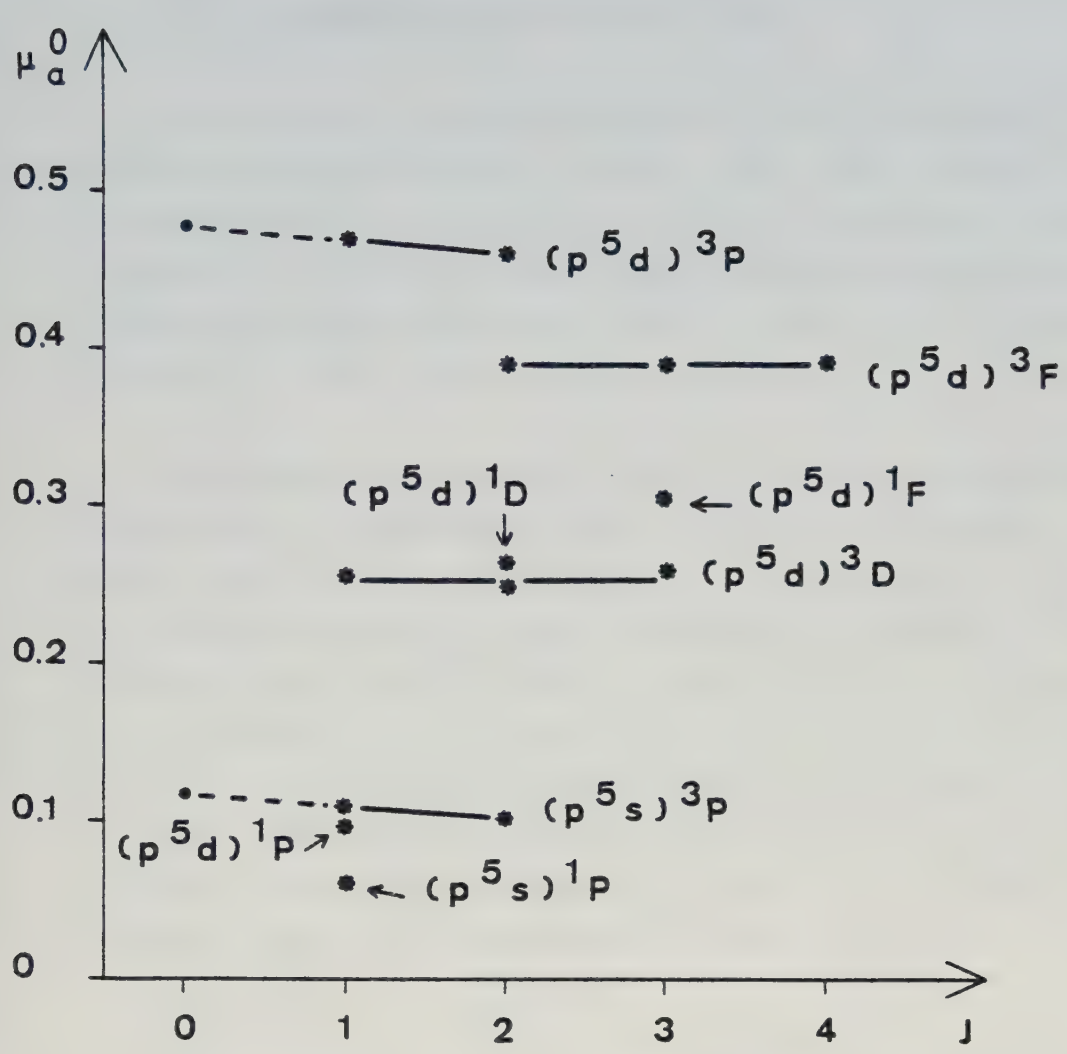


figure 33 : valeurs des paramètres μ_a^0 obtenues par le calcul C en fonction des valeurs de J

V-B-6 Comparaison des fonctions d'onde.

Il est apparu clairement dans les études de fonctions d'onde pour chacun des spectres impairs $J = 1,2,3$, que , dans la région d'énergie des perturbateurs, les niveaux ns gardent un très fort caractère ns (supérieur à 90%). Les très faibles mélanges qui existent pour ces niveaux ne font intervenir que la voie s' pour $J=1$, et un petit peu de caractère d (de l'ordre de 3%) pour $J=2$.

Les niveaux nd ressentent beaucoup plus les perturbations et des mélanges des différentes voies d et d' se produisent. Pour le niveau $9d[1/2]1$, un pourcentage s' de 28% apparaît et le mélange est tel que ce niveau n'a plus de caractère $j\ell$ dominant (Tableau 31). Loin de la zone de perturbation, c'est-à-dire pour des niveaux excités de n supérieur à 20, le caractère $j\ell$ est de 70% pour les niveaux de $J=3$, 80% pour les niveaux nd de $J=1$, 96% pour les niveaux nd de $J=2$. Ceci peut être expliqué en regardant les conditions requises pour avoir un schéma de couplage $j\ell$ exact [71], en termes d'intégrales de spin-orbite ζ et d'intégrales de Slater F et G

(a) $\zeta(4p) \gg F_2(4p,nd)$
(b) $F_2(4p,nd) \gg G_1(4p,nd)$ et $G_3(4p,nd)$
(c) $G_k(4p,nd) \gg \zeta(nd)$

Les conditions (a) et (c) sont très largement vérifiées puisque nous avons pour $n > 24$, $\zeta_{4p} \simeq 3600\ cm^{-1}$, $F_2(4p,24d) = 0,30$ et $\zeta_{nd} \simeq F_2(4p,nd)/500$ [74]. Les niveaux de $J=2$ sont exactement représentés en couplage $j\ell$ car leur énergie ne dépend pas des intégrales d'échange (Tableau 20). Ceci n'est plus vrai pour les niveaux $J=1$ et $J=3$ qui présentent un plus faible caractère $j\ell$.

Néanmoins, pour l'ensemble du spectre du krypton, les pourcentages $j\ell$ obtenus par le calcul M.Q.D.T. justifient le classement de ces niveaux en couplage $j\ell$.

Conclusion du Chapitre V.

L'étude globale des spectres impairs de $J = 1$, 2 et 3 par la méthode du défaut quantique à plusieurs voies nous a permis d'analyser de manière unifiée des données expérimentales provenant de différentes sources. Nous avons pu ainsi classer de manière définitive les séries nouvellement observées, en reliant les énergies des niveaux très excités à celles des niveaux modérément excités et situés dans la région de perturbation.

La paramétrisation des énergies des niveaux des trois spectres étudiés permet d'interpréter très correctement tous les niveaux connus, excepté quelques niveaux profonds. En particulier ceux qui ressentent très fortement l'effet des perturbateurs 5d' et 7s' sont très bien interprétés.

De plus, nous avons soigneusement étudié l'influence des perturbateurs 5d' et 7s' sur les fonctions d'onde des niveaux des séries principales. Ceci a en particulier permis de vérifier ou parfois de modifier les attributions de certains niveaux.

L'analyse très fine des niveaux très excités nous a permis de redéterminer la valeur de l'énergie de première ionisation, et nous a donné des informations quantitatives sur les différents schémas de couplage. Il s'avère que le couplage $j\ell$ apparaît comme le mieux adapté pour décrire l'ensemble des niveaux du krypton.

Enfin, le calcul M.Q.D.T. a donné les énergies des niveaux des séries principales impaires de $J = 1$, 2 et 3 qui n'ont jamais été observés expérimentalement, complétant ainsi l'étude spectroscopique de l'atome de krypton.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'étude spectroscopique des états de Rydberg de l'atome de krypton a utilisé deux techniques expérimentales différentes et un calcul theorique.

L'expérience sur jet atomique de krypton avec détection par ionisation par champ nous a fourni de nombreux résultats inconnus jusque là. Les niveaux des séries de Rydberg impairs de trois valeurs de J ont été observés jusqu'à des valeurs de n élevées, complétant ainsi les études expérimentales déjà réalisées.

La méthode de détection optogalvanique des états atomiques excités a été mise en oeuvre avec succès. Bien qu'elle ne nous permette pas d'observer de nombreuses composantes de structure fine, elle nous donne la possibilité d'atteindre une région d'énergie plus proche de la zone d'interaction, liant ainsi les résultats antérieurs de Moore et de Kaufman et Humphreys à nos récentes observations sur jet atomique.

La méthode du défaut quantique à plusieurs voies a permis de mettre de l'ordre dans toutes ces données expérimentales. Par l'ajustage des énergies qu'elle calcule et des énergies issues de l'expérience, elle classe les niveaux, vérifie les attributions qui ont été faites précédemment et les modifie quand cela est nécessaire.

En définitive, chacun des trois moyens utilisés, non seulement complète notre étude, mais encore s'est avéré indispensable aux deux autres, pour tenter de cerner le problème posé.

D'un autre point de vue, chacune de ces techniques a nécessité ses propres études pour être mise au point et a donné ses résultats propres, élargissant ainsi notre travail.

La détection par ionisation par champ électrique utilisée sur le jet atomique de krypton a permis de mettre en oeuvre la mesure des champs critiques d'ionisation. Nos observations se sont avérées proches de celles d'autres auteurs, et, pour les expliquer, nous nous sommes intéressés en particulier au comportement des niveaux dans un champ électrique croissant et à l'incidence de la radiation du corps noir sur le peuplement des états.

Pour l'expérience utilisant l'effet optogalvanique comme moyen de détection, nous avons dû tester des mélanges de krypton et d'autres gaz afin d'obtenir une décharge continue stable. Un processus d'excitation différent de celui que nous avions imaginé et mettant en jeu un transfert par collision, nous a permis d'atteindre certains niveaux des séries paires nf et np de l'atome de krypton.

Le calcul M.Q.D.T. nous a fourni de nombreux résultats sur les fonctions d'onde, en particulier en précisant les mélanges entre les différentes voies au niveau des perturbations. Nous avons aussi eu l'occasion de confirmer l'utilisation du couplage intermédiaire $j\ell$ introduit par Racah pour classer les niveaux du krypton.

De multiples études restent encore à faire, et si nous avons réussi à apporter des précisions sur le spectre discret de l'atome de krypton, beaucoup de séries du spectre autoionisé n'ont jamais été observées.

Avec l'expérience sur jet atomique, certains niveaux élevés se sont avérés appartenir à l'une des séries paires np ; ceci a été interprété

par effet Stark. Il serait effectivement intéressant de placer les atomes de Rydberg dans un champ électrique continu faible et d'observer ainsi des mélanges de niveaux et des déplacements par effet Stark. Il faut alors ajouter un champ électrique pulsé, en retard sur les impulsions laser et suffisamment intense pour servir de champ de détection comme nous l'avons vu dans le Chapitre II.

On peut aussi appliquer un champ électrique continu, intense (de l'ordre du kilovolt par cm) sur les atomes, au moment où se produisent les impulsions laser. On observe alors la photoionisation des atomes en présence d'un champ électrique. Des expériences de photoionisation en présence d'un champ magnétique intense peuvent aussi être imaginées.

Enfin, les spectroscopies des états de Rydberg d'autres atomes de gaz rares n'ont pas été accomplies à ce jour et nécessiteraient de nombreuses études, semblables à celles qui sont envisagées ici sur l'atome de krypton.

REFERENCES

[1] Liveing G. D. and Dewar J.
(1879), Proc. Roy. Soc. 29, 398.

[2] Rydberg J. R.
(1890), Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques, Kgl. Svenska Vetensk., Akad. Handl., Stockh. 23, n° 11.

[3] Feneuille S. and Jacquinot P.
(1981), Advances in Atomic and Molecular Physics 17.

[4] Salour M. M.
(1976), Opt. Commun. 18, 377.

[5] Haroche S., Gross M. and Silverman M. P.
(1974), Phys. Rev. Lett. 33, 1063.

[6] Shen M. M. and Curry S. M.
(1977), Opt. Commun. 20, 392.

[7] Harper C. D. and Levenson M. D.
(1977), Opt. Commun. 20, 107.

[8] Curry S. M., Collins C. B., Mirza M. Y., Popescu D. and Popescu I.
(1976), Opt. Commun. 16, 251.

[9] Harvey K. C. and Stoicheff B. P.
(1977), Phys. Rev. Lett. 38, 537.

[10] Stoicheff B. P. and Weinberger E.
(1979), Laser Spectroscopy IV, p. 264, ed. by H. Walther and K. W. Rothe, Springer Verlag, Berlin, and Can. J. Phys. 57, 2143.

[11] Pinard J. and Liberman S.
(1977), Opt. Commun. 20, 344.

[12] Vialle J.-L. and Duong H. T.
(1979), J. Phys. B 12, 1407.

[13] Cooke W. E. and Gallagher T. F.
(1977), Phys. Rev. A 17, 1226.

[14] Littman M. G., Zimmerman M. L., Ducas T. W., Freeman R. R. and Kleppner D.
(1976), Phys. Rev. Lett. 36, 788.

[15] Zimmerman M. L., Castro J. C. and Kleppner D.
(1978b), Phys. Rev. Lett. 40, 1083.

[16] Esherick P., Armstrong J. A., Dreyfus R. W. and Wynne J. J.
(1976), Phys. Rev. Lett. 36, 1296.

[17] Ewart P. and Purdie A. F.
(1976), J. Phys. B 9, L437.

[18] Esherick P., Wynne J. J. and Armstrong J. A.
(1977), Opt. Lett. 1, 19.

[19] Camus P. and Morillon C.
(1977), J. Phys. B 10, L133.

[20] Armstrong J. A., Wynne J. J. and Esherick P.
(1979), J. Opt. Soc. Am. 69, 211.

[21] Freeman R. R. and Björklund G. C.
(1978), Phys. Rev. Lett. 40, 118.

[22] Camus P., Débarre A. and Morillon C.
(1980), J. Phys. B 13, 1073.

[23] Barbier L. and Champeau R.-J.
(1980), J. Physique 41, 947.

[24] Bridges W. B.
(1978), J. Opt. Soc. Am. 68, 352.

[25] Camus P., Dieulin M. and Morillon C.
(1979), J. Physique (Paris) 40, L513.

[26] Seaton M. J.
(1958), Monthly Notices Roy. Astron. Soc. 118, 504.

[27] Seaton M. J.
(1966), Proc. Phys. Soc. 88, 801.

[28] Lu K. T. and Fano U.
(1970), Phys. Rev. A 2, 81.

[29] Fano U.
(1975), J. Opt. Soc. Am. 65, 979.

[30] Aymar M. and Robaux O.
(1979), J. Phys. B 12, 531.

[31] Champeau R.-J. and Keller J.-C.
(1978), J. Phys. B 11, 391.

[32] Keller J.-C.
Thèse de Doctorat d'Etat (1978),
Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay.

[33] Moore C. E.
(1952), Atomic Energy Levels 2

[34] Petersson B.
(1964), Arkiv. Fysik. 27, 317.

[35] Moore C. E.
(1970), Ionization Potentials and Ionization limits, NSRDS-NBC 34.

[36] Kaufman V. and Humphreys C. J.
(1969), J. Opt. Soc. Am. 59, 1614.

[37] Dunning F. B. and Stebbings R. F.
(1974), Phys. Rev. A 9, 2378.

[38] Yoshino K. and Tanaka Y.
(1979), J. Opt. Soc. Am. 69, 159.

[39] Minnhagen L., Stribed H. and Petersson B.
(1969), Arkiv. Fysik. 39, 471.

[40] Aymar M. and Coulombe M.
(1978), Atomic Data and Nuclear Data Tables 21, 537.

[41] Vialle J.-L.
Thèse de Doctorat d'Etat (1980)
Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay.

[42] Mack J. E. and Barkofsky E. C.
(1942), Rev. Mod. Physics 14, 82.

[43] Stoner J. O.
(1960, J. Opt. Soc. Am. 31, 1377.

[44] Stanley R. W.
(1966), J. Opt. Soc. Am. 56, 350.

[45] Larson H. P.
Thesis, Purdue University (1967).

[46] Hänsch T. W.
(1972), Appl. Optics 11, 895.

[47] Colorant commercialisé sous le nom 10' chez Jobin-Yvon.

[48] Gerstenkorn S. et Luc. P.
(1978), Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode.

[49] Bethe H. A. and Salpeter E. E.
(1957), "Quantum Mechanics One and Two-Electron Atoms",
Springer-Verlag, Berlin.

[50] Penning F. M.
(1928), Physica (Eindhoven) 8, 137.

[51] Meissmer K. W. and Miller W. F.
(1953), Phys. Rev. 92, 896.

[52] Green R. B., Keller R. A., Luther G. C., Schenck P. K. and
Travis J. C.
(1976), Appl. Phys. Lett. 29, 727.

[53] Ramsey N. F.
(1969), "Molecular Beams", Clarendon Press, Oxford.

[54] Liberman S. and Pinard J.
(1979), Phys. Rev. A 20, 507.

[55] Luc-Koenig E., Liberman S. and Pinard J.
(1979), Phys. Rev. A 20, 519.

[56] Aymar M., Communication privée.

[57] Mitchell A. C. G. and Zemansky M. W.
(1934), "Resonance Radiation and Excited Atoms", Cambridge U. P.

[58] Bréchignac C., Vetter R. and Berman P. R.
(1978), Phys. Rev. A 17, 1609.

[59] Omont M.
(1977), J. de Physique 38, 1343.

[60] Cooke W. E. and Gallagher T. F.
(1980), Phys. Rev. A 21, 588.

[61] Gallagher T. F. and Cooke W. E.
(1979), Phys. Rev. Lett. 42, 835.

[62] Beiting E. J., Hildebrandt G. F., Kellert F. G., Foltz G. W.,
Smith K. A., Dunning F. B. and Stebbings R. F.
(1979), J. Chem. Phys. 70, 3551.

[63] Lu K. T.
(1971), Phys. Rev. A 4, 579.

[64] Lee C. M. and Lu K. T.
(1973), Phys. Rev. A 8, 1241.

[65] Armstrong J. A., Esherick P. and Wynne J. J.
(1977), Phys. Rev. A 15, 180.

[66] Esherick P.
(1977), Phys. Rev. A 15, 1920.

[67] Aymar M., Débarre A. and Robaux O.
(1980), J. Phys. B 13, 1089.

[68] Geiger J.
(1977), Z. Physik A 282, 129.

[69] Condon E. U. and Shortley G. H.
(1959), "The Theory of Atomic Spectra", University Press, Cambridge.

[70] Robaux O. and Aymar M.
en cours de publication.

[71] Shore B. W. and Menzel D. H.
(1968), "Principles of Atomic Spectra",
John Wiley and Sons, Editor, New York.